

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE 1935-1936

N° 18

ACTION DE L'ACIDE PERIODIQUE
SUR
L'ACIDE TARTRIQUE

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(Pharmacie)

présentée et soutenue le

1936

PAR

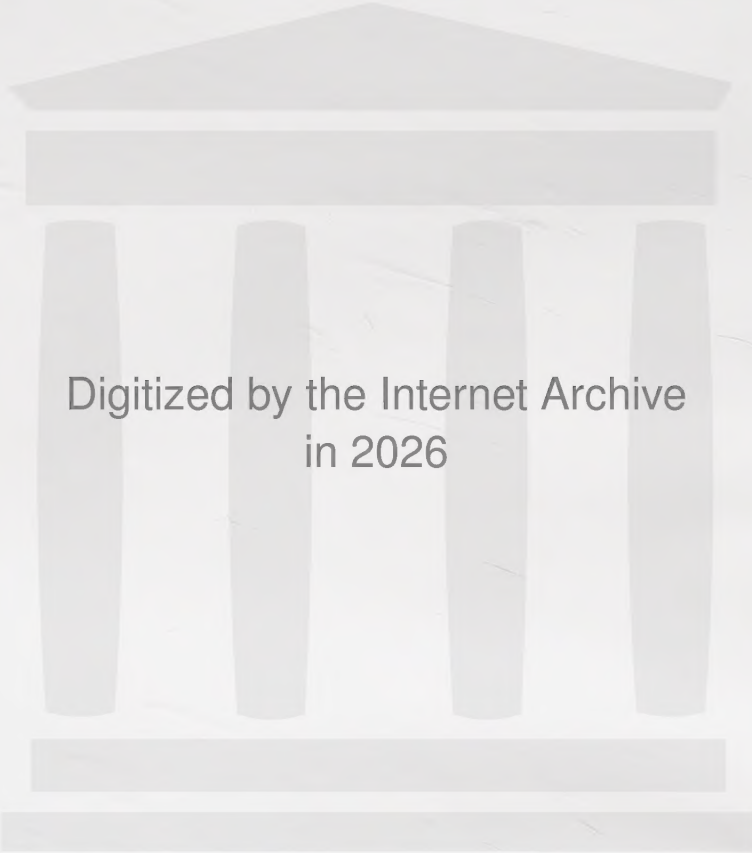
Germaine BON-BERNATETS
PHARMACIEN

Jury { MM. HÉRISSEY, professeur *Président*
J. BOUGAULT, professeur.
P. FLEURY, agrégé.

BORDEAUX
EDITIONS H. OLIVEAU
16, rue de la Douane

1936

Action de l'acide periodique
sur l'acide tartrique



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE 1935-1936

N° 18

ACTION DE L'ACIDE PERIODIQUE
SUR
L'ACIDE TARTRIQUE

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(Pharmacie)

présentée et soutenue le

1936

PAR

Germaine BON-BERNATETS

PHARMACIEN

Jury... { MM. HÉRISSEY, professeur.... *Président*
J. BOUGAULT, professeur.
P. FLEURY, agrégé.

BORDEAUX
EDITIONS H. OLIVEAU

16, rue de la Douane

1936

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, O. ✱, ☉ I.
P. LEBEAU, *Assesseur*, O. ✱, ☉ I.
P. DESPORT, *Secrétaire*, ✱, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, O. ✱, ☉ I.	Botanique générale.
PERROT, C. ✱, ☉ I.	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, O. ✱, ☉ I.	Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, ☉ I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, O. ✱, ☉ I.	Chimie analytique.
GORIS, O. ✱, ☉ I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. ✱, ☉ I.	Physique.
DAMIENS, ✱, ☉ I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ✱, ☉ I.	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, ☉ I.	Chimie organique.
LUTZ, ✱, ☉ I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ✱, ☉ I.	Toxicologie.
LACNOY, O. ✱, ☉ I.	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. ✱, ☉ I.

Professeurs honoraires : MM. BÉHAL, G. O. ✱, ☉ I., et DÉLEPINE, O. ✱, ☉ I.
membres de l'Institut, et GUERBET, ✱, ☉ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, ✱, ☉ I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques
LAUNOY, O. ✱, ☉ I.	Pharmacodynamie.
DELABY, ✱, ☉ I.	Hydrologie et Hygiène.
PICON, ☉ I.	Minéralogie.
BACH, ☉ I.	Microbiologie.
FLEURY, ☉ I.	Chimie organique.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, ✱, ☉ A.	MM. MASCRÉ, ☉ I.	MM. BEDEL, ☉ I.
PICON, ☉ I.	FLEURY, ☉ I.	RÉGNIER, ☉ I.
	BACH, ☉ I.	

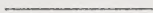
CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, ☉ I., agrégé, chargé des T. P. de 1 ^{re} année	Chimie générale.
FLEURY, ☉ I. et RÉGNIER, ☉ I. : <i>agrégés</i> , chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES, ☉ I.	Micrographie.
LEROUX, ☉ I.	Physique.
DEVAL, ✱, ☉ I.	Microbiologie.
DELABY, ✱, ☉ I., PICON, ☉ I. et MASCRÉ, ☉ I. : <i>agrégés</i> , chargés des Travaux généraux de 4 ^e année.	

Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, ☉ I.



A MES PARENTS



A MES AMIS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR H. HERISSEY

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS
PHARMACIEN DES HÔPITAUX

En hommage de très respectueuse reconnaissance.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR J. BOUGAULT

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

En témoignage de respect et de gratitude.

A MONSIEUR P. FLEURY

PROFESSEUR AGRÉGÉ PRÈS LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS
PHARMACIEN EN CHEF DES ASILES DE LA SEINE

En hommage de profonde reconnaissance.

INTRODUCTION

Au cours de leurs recherches concernant l'action de l'acide periodique sur divers acides-alcools, M.M. P. Fleury et J. Lange sont arrivés aux conclusions suivantes :

Dans les conditions expérimentales précisées par ces auteurs :

« 1° L'acide periodique est sans action sur les acides-alcools qui ne possèdent pas au moins deux fonctions alcool » contiguës.

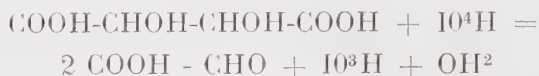
» 2° L'acide periodique, sans action sur les acides glycolique, malique, citrique, oxyde les acides-alcools qui possèdent au moins deux fonctions alcool voisines (acides tartrique, saccharique, gluconique). Dans ce cas, il y a séparation des groupements



» qui donnent autant de molécules d'acide glyoxylique; les fonctions alcool secondaire non soudées aux fonctions acide absorbent autant d'atomes d'oxygène et fournissent de l'acide formique, tandis que les fonctions alcool primaire sont oxydées à l'état de formol comme dans le cas des polyalcools.»

Parmi les applications analytiques suggérées par ces conclusions, il nous a semblé intéressant de tenter d'utiliser cette

réaction pour le dosage de l'acide tartrique en présence des acides voisins : acide malique, citrique. C'est dans ce but que nous avons repris l'étude de cette réaction. D'après MM. P. Fleury et J. Lange, elle peut être traduite par l'équation ci-dessous :



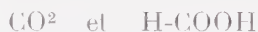
La première partie de ce travail est consacrée à l'exposé des techniques utilisées.

Dans la seconde partie, nous faisons l'étude générale de la réaction :

1° Vérification de la réaction qui nous apparaît exacte seulement en première approximation : d'où nécessité d'une étude plus approfondie.

2° Etude cinétique de la réaction, en faisant varier les conditions expérimentales; on obtient ainsi la certitude que l'acide glyoxylique formé est lui-même attaqué.

3° Etude de la réaction complète dans les nouvelles conditions résultant de l'observation précédente avec caractérisation des produits obtenus :



Dans la troisième partie, nous envisageons les applications possibles avec les nouvelles conditions exigées pour une réaction complète. Nous étudions alors l'action de l'acide periodique, dans ces nouvelles conditions, sur divers acides voisins de l'acide tartrique. Les résultats de cette étude nous ayant montré l'impossibilité pratique de donner à la réaction

une étroite spécificité, nous envisageons comme application le dosage de l'acide tartrique dans les vins après séparation préalable.

Ce dosage, qui nous amène à une étude assez poussée de la séparation de l'acide tartrique à l'état de racémate de calcium, fait l'objet de la quatrième partie de notre travail.

*
* *

Au seuil de l'exposé de ce travail, nous exprimons à M. le Professeur Hérissé nos sentiments de reconnaissance pour avoir bien voulu nous admettre au Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Paris.

Nous nous permettons de le remercier respectueusement d'avoir avec bienveillance facilité nos recherches.

M. le Professeur Hérissé a bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse; l'autorité qui s'attache à son nom nous fait sentir tout le prix de l'honneur qu'il nous fait.

Nous disons à M. le Professeur Bougault toute notre gratitude d'avoir voulu accepter de faire partie du Jury de cette thèse; nous l'en remercions respectueusement.

Nous sommes profondément reconnaissant à M. le Professeur agrégé Fleury de nous avoir suggéré l'objet de ces recherches et de nous avoir aidé à tout instant de ses conseils bienveillants. Les quelques résultats que nous avons l'honneur d'exposer ont été obtenus suivant des méthodes scientifiques auxquelles il a bien voulu nous initier. Nous lui savons un gré très vif de nous avoir sans cesse encouragé au cours de ces trois dernières années passées auprès de lui. Nous avons le sentiment qu'elles ont grandement concouru au développement de notre formation scientifique.

M. le Professeur agrégé Fleury est aujourd'hui en face de nous, nous nous permettons de lui présenter ce modeste travail en témoignage de respect et de vif attachement.

Au terme de nos études auprès du Laboratoire de Chimie biologique nous avons plaisir d'exprimer à M. Cattelain, Assistant de Chimie analytique à la Faculté de Pharmacie de Paris, notre gratitude pour l'accueil qu'il nous a ménagé lors de notre admission auprès de la Faculté de Pharmacie de Paris.

Nous remercions M. Poirot, Assistant à la Faculté de Pharmacie, et Pharmacien des Hôpitaux, pour les conseils et l'aide constante que nous devons à son amabilité et qui ont utilement aidé à la poursuite de ces travaux.

Nous gardons de nos camarades de laboratoire le souvenir de l'amicale collaboration qui a fait l'atmosphère de ces recherches. En présentant aujourd'hui ce travail, nous exprimons le regret de les quitter, et, avec eux, une grande maison qui laisse dans notre esprit une marque profonde de notre vie d'étude.

PREMIÈRE PARTIE

Exposé des Techniques employées

Rappelons l'équation donnée par MM. Fleury et Lange :



Après l'action de l'acide periodique en excès sur l'acide tartrique, cet excès d'acide periodique est titré par la méthode à l'acide arsénieux bicarbonaté.

Avant d'aborder l'étude de l'action de l'acide periodique sur l'acide tartrique, nous allons donc exposer brièvement les méthodes et les techniques employées, très longuement étudiées et mises au point par M. J. Lange :

- Méthode à l'acide arsénieux bicarbonaté.
- Méthode à l'acide sulfurique-iodure.
- Correspondance de ces deux méthodes.

I. METHODE A L'ACIDE ARSENIEUX

A. Principe de la méthode :

En milieu bicarbonaté, à la température ordinaire, l'acide periodique oxyde totalement l'acide arsénieux en acide

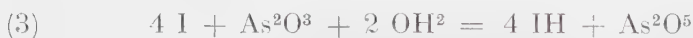
arsénique, tandis que l'acide periodique passe à l'état d'acide iodique. On peut représenter schématiquement la réaction de la façon suivante :



Mais l'expérience a montré que, dans ces conditions, la réaction est très lente : elle demande, pour être complète, 2 à 3 heures à la température ordinaire. Pour la rendre plus rapide, il suffit d'ajouter une petite quantité d'*iodure*. On comprend facilement le rôle *catalytique* de ce sel, puisque l'acide periodique libre, même en milieu alcalin, l'iode des iodures selon l'équation :



Cet iode vient alors oxyder l'acide arsénieux en retournant à l'état d'iodure :



La réaction demande 5 minutes environ pour être complète.

Dans des conditions bien déterminées, il n'y a pas à craindre de libération d'iode par action de l'iodate sur l'iodure, car, si l'action de l'acide carbonique sur un mélange neutre d'iodate et d'iodure est susceptible de libérer un peu d'iode, on supprime toute libération d'iode de ce chef en ajoutant au milieu un excès suffisant de bicarbonate de soude (soit au moins 6 molécules pour 1 molécule de IO^3K).

Dès lors, d'après les principes que nous avons énoncés, on introduit un volume V d'acide arsénieux, en excès, dans un mélange d'iodure de potassium et d'acide periodique, en

milieu bicarbonaté, puis, après un temps suffisant, on titre à l'iode l'acide arsénieux non oxydé; la différence entre V et le volume v d'iode nécessaire à la saturation de l'excès d'acide arsénieux indiquera le volume V' d'acide arsénieux oxydé par l'acide periodique.

D'autre part, on ajoute le même volume d'acide periodique à un volume connu de solution d'acide tartrique ou de tartrate de concentration donnée; après oxydation de ce dernier on passe en milieu bicarbonaté et on introduit les mêmes volumes d'acide arsénieux, soit V , et d'iodure de potassium que précédemment. Comme il y aura eu consommation d'acide periodique par l'acide tartrique ou les tartrates, il subsistera une plus grande quantité d'acide arsénieux. Par suite, son titrage à l'iode nécessitera l'emploi d'un volume v' plus grand que v du premier dosage. La différence entre V et v' donnera le volume V'' d'acide arsénieux oxydé par l'acide periodique non réduit.

Si l'on retranche le premier résultat V' du second V'' , on obtiendra le volume d'acide arsénieux oxydé par l'acide periodique correspondant au volume de solution d'acide tartrique ou de tartrate mis en expérience. En fait, la différence entre la seconde et la première lecture en iode, $v' - v$, conduit d'ailleurs au même résultat. Connaissant le volume de solution décimale d'acide arsénieux oxydé par un volume donné d'acide periodique :

d'une part en l'absence d'acide tartrique ou de tartrate,

d'autre part en présence d'un volume connu de solution d'acide tartrique ou de tartrate de concentration donnée, on peut en déduire le nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule d'acide tartrique ou de tartrate sous

l'influence de l'acide periodique, et, par conséquent, connaissant l'équation de la réaction, la quantité d'acide tartrique ou de tartrate oxydé.

B. Solutions nécessaires

a) Solution décinormale d'acide arsénieux bicarbonaté (voir Treadwell, *Manuel de chimie analytique*.)

b) Solution décinormale d'iode.

c) Solution de periodate trisodique M/10.

Elle se prépare par dissolution à froid du periodate trisodique (produit obtenu par oxydation de l'iodure de sodium en milieu alcalin par l'hypobromite de sodium) dans l'acide sulfurique.

Periodate trisodique : $\text{IO}_6\text{Na}^3\text{H}^2$ (P M = 294)

La solution M/10 contiendra donc $\frac{294}{10}$ g., soit 29 g. 40 de periodate trisodique par litre. La solution d'acide periodique de même titre s'obtiendra en ajoutant $\frac{3.000}{10}$ cm³, soit 300 cm³ d'acide sulfurique normal par litre (et 10 p. 100 en plus). Elle aura donc, en définitive, la composition suivante :

Periodate trisodique $\text{IO}_6\text{Na}^3\text{H}^2$	29 g. 40
Solution normale d'acide sulfurique	330 cm ³
Eau distillée q. s. pour	1000 cm ³

Le periodate de sodium pouvant retenir plus où moins d'eau, il faut titrer au préalable son échantillon de periodate. On en déduit le pourcentage en sel $\text{IO}_6\text{Na}^3\text{H}^2$, et l'on modifie, en conséquence, le chiffre théorique de 29 g. 40. Mais la plupart

des dosages effectués étant différentiels, il suffit de s'assurer seulement du titre de la solution.

Sa conservation est pratiquement indéfinie.

Une telle solution agit de la même façon qu'une solution d'acide periodique. C'est celle que nous utiliserons dans toutes nos expériences.

d) *Solution d'acide sulfurique* à 20 pour 100 en volume.

e) *Solution d'iodure de potassium* à 20 pour 100.

f) *Solution de bicarbonate de soude saturée* (environ 80 g. de bicarbonate de soude pour 1.000 cm³ d'eau).

g) *Solutions d'acide tartrique à diverses concentrations*, obtenues en dissolvant de l'acide tartrique pur, pesé à la balance de précision, dans de l'eau soigneusement distillée au laboratoire, puis complétant au volume nécessaire dans un ballon jaugé.

Les solutions ainsi préparées sont conservées sous toluène.

C. Calcul du volume des réactifs à mettre en œuvre.

a) *Periodate trisodique M/10.*

On emploie de 5 à 10 cm³ selon les quantités d'acide tartrique mises en expérience.

b) *Acide arsénieux.*

D'après l'équation de la réaction :



On sait que : 1 cm³ de solution M/10 de periodate correspond à 2 cm³ de solution N/10 d'acide arsénieux. On emploiera donc un volume de cette solution proportionnel à

celui de la solution de periodate M/10 mis en expérience, pour en avoir toujours un excès suffisant.

c) *Bicarbonale de soude.*

La quantité de bicarbonate de soude employée est calculée théoriquement supérieure aux quantités d'acide periodique, d'acide tartrique et d'acide sulfurique mises en jeu. On utilisera :

- soit la solution saturée,
- soit du bicarbonate de soude pur, en nature.

d) *Iodure de potassium.*

Ce réactif agissant comme catalyseur, on fixe arbitrairement la quantité employée à 1 cm³ de solution à 20 pour 100.

D. Vérification des réactifs.

On vérifiera la correspondance exacte de la solution décimale d'acide arsénieux par rapport à la solution décimale d'iode.

Après l'exposé de la méthode à l'acide sulfurique-iodure, nous vérifierons la correspondance des deux méthodes.

E. Mode opératoire

Dans un erlenmeyer de 150 cm³ environ, on mélange, dans l'ordre :

Solution décimale d'acide arsénieux.....	20 cm ³
Bicarbonate de soude pur	3 g.
(ou solution saturée de bicarbonate de soude	5 cm ³)
Solution de periodate de sodium M/10	5 cm ³
Solution d'iodure de potassium à 20 p. 100	'

Après 15 minutes de contact, on dose, au moyen de l'iode N/10, l'acide arsénieux en excès.

Soit n cm³ le volume d'iode employé.

20 — n = le volume de solution N/10 correspondant à 5 cm³ de periodate M/10.

F. Application au dosage de l'acide tartrique

Ces expériences serviront à vérifier l'équation résultant de l'action de l'acide periodique sur l'acide tartrique, à la fin de ce chapitre.

II. METHODE A L'ACIDE SULFURIQUE-IODURE

A. Principe de la méthode

Ce principe est déjà connu. Rappelons cependant que si l'on ajoute à une solution d'acide periodique ou de periodate un excès d'iodure de potassium, puis un excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique *exempls d'oxydants*, il y a libération de 8 atomes d'iode par molécule d'acide periodique ou de periodate selon :



On titre l'iode libéré au moyen de l'hyposulfite. Le huitième de l'iode trouvé revient au periodate :

1.000 cm³ S²O³Na² N/10 correspondent à $\frac{192}{80}$ g. ou 2 g. 40 de IO⁴H d'après l'équation ci-dessus. On calcule, une prise d'essai déterminée, les quantités minima d'acide

sulfurique à 20 pour 100 en volume et d'iodure de potassium à 20 pour 100 à faire intervenir, pour les ajouter en léger excès.

Remarque. — L'acide iodique réagit d'une façon comparable mais en libérant seulement 6 atomes d'iode

B. Mode opératoire.

On mélange dans l'ordre :

Solution de periodate trisodique M/10	5 cm ³
Solution d'iodure de potassium à 20 p. 100 . .	6 cm ³
Solution d'acide sulfurique N/10	3 cm ³

Il y a aussitôt libération abondante d'iode que l'on titre avec de l'hyposulfite N/10.

Soit n cm³ employés,

$n : 4$ doit donner un chiffre comparable à celui que l'on obtient par le dosage à l'acide arsénieux.

III. COMPARAISON DES DEUX METHODES

Cette comparaison offre un intérêt au point de vue de la détermination de la présence d'iodate dans le produit essayé.

En effet, l'acide periodique oxyde l'acide arsénieux en milieu bicarbonaté, contrairement à l'acide iodique.

D'autre part, l'acide iodhydrique libère l'iode de l'acide iodique et de l'acide periodique.

Par conséquent, s'il y a concordance entre les deux méthodes le periodate analysé est exempt d'iodate. Au contraire, si

l'on trouve un résultat par excès en appliquant la méthode classique, c'est que le produit examiné contient de l'iodate.

Nous avons ainsi vérifié que les periodates employés au cours de nos expériences en étaient exempts.

On remarquera de plus, d'après les équations des deux méthodes, que le *quart du volume* de solution décimale d'iode libéré par l'acide iodhydrique correspond au *volume* de solution d'acide arsénieux décimale consommé par une même quantité d'acide periodique.

DEUXIÈME PARTIE

Étude Générale de la Réaction

CHAPITRE PREMIER

VERIFICATION DE L'EQUATION TRADUISANT L'ACTION DE L'ACIDE PERIODIQUE SUR L'ACIDE TARTRIQUE

Nous avons tout d'abord repris très exactement les conditions et le mode opératoire de M. J. Lange.

Rappelons l'équation fondamentale établie par MM. Fleury et Lange :



On voit que 1.000 cm³ de solution M/10 de periodate oxydent 1.000 cm³ d'une solution M/10 d'acide tartrique.

Examinons maintenant la réaction du dosage à l'acide arsénieux :



On voit que 2.000 cm³ de periodate M/10 correspondent à 1.000 cm³ d'acide arsénieux M/10, c'est-à-dire à 4.000 cm³ d'acide arsénieux N/10 (puisque la solution est faite avec le quart de la molécule).

Donc, 1.000 cm³ de solution M/10 de periodate correspondent à 2.000 cm³ de solution N/10 d'acide arsénieux.

A. Quantités de réactifs à mettre en présence.

Sauf indications contraires, les mélanges, effectués dans des erlenmeyers de 100 cm³ bouchés au liège, auront la composition suivante :

Solution de periodate de sodium M/10 (correspon-

dant à 10 cm³ N/10 5 cm³

Solution d'acide sulfurique à 20 p. 100 en volume 2 cm³

Solution d'acide tartrique M/12.5 ou M/25

..... 0 cm³, 2 cm³, 4 cm³
ou plus selon les dilutions.

Au bout d'un temps, *t*, on dose l'acide periodique en excès comme il est indiqué page 18, en utilisant 20 cm³ de solution N/10 d'acide arsénieux.

Le mélange sans acide tartrique constitue un témoin.

La différence entre le nombre de cm³ d'iode N/10 obtenu dans le dosage de ce témoin et celui correspondant à chacune des expériences donnera directement la quantité de periodate N/10 absorbé par l'acide tartrique correspondant.

Nous exprimerons les résultats obtenus, soit en cm³ de periodate N/10 absorbé par la quantité d'acide tartrique mis en expérience, soit en nombre d'atomes d'oxygène consommé par une molécule d'acide tartrique, en nous rapportant à l'équation donnée plus haut, et dans laquelle cette consommation est de 1 atome d'oxygène par molécule d'acide tartrique.

B. Durée de l'oxydation de l'acide tartrique.

D'après M. Lange, cette oxydation est régulière : dans les 2 premières heures il y a consommation d'un atome d'oxygène pour une molécule d'acide tartrique.

C. Expériences.

Les premiers résultats obtenus dans ces conditions : durée de l'oxydation 2 heures à la température du laboratoire (température oscillant de 14 à 18 degrés), nous ont donné comme consommation en atomes d'oxygène pour une molécule d'acide tartrique, les chiffres suivants :

0,98	1,01	1,04	1,07
------	------	------	------

Ces chiffres étaient très voisins de ceux obtenus par M. Lange:

1,05	1,07	1,10	1,11
------	------	------	------

Mais, si nous essayons ensuite de voir jusqu'où va cette oxydation au bout de 24 heures, nous obtenons une consommation de 1,33 atome d'oxygène contre 1, 34 et 1, 49, chiffres obtenus par M. Lange.

Les mêmes expériences ont été reprises quelques jours plus tard, dans les mêmes conditions : durée de l'oxydation 2 heures à la température du laboratoire; mais, ce jour là, cette température oscillait de 21 à 24 degrés.

En exprimant les résultats obtenus en atomes d'oxygène consommé par une molécule d'acide tartrique, nous avons obtenu les chiffres suivants :

1,07	1,08	1,11	1,14	1,15	1,17	1,22	1,22
------	------	------	------	------	------	------	------

On voit tout de suite que ces chiffres sont nettement supérieurs aux précédents.

D. Conclusion

De ces résultats et de ceux d'un certain nombre d'expériences que nous croyons inutile de rappeler ici, il semble qu'en première approximation les résultats annoncés par MM. Fleury et Lange sont exacts. Mais les résultats systématiquement en excès observés dès que la température ou la durée de l'oxydation augmente, semblent indiquer une réaction plus complexe.

CHAPITRE II

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DANS DIVERSES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Malgré ces résultats en excès, nous avons cependant tenté, dans une longue série d'essais, de trouver des conditions expérimentales telles que la réduction de l'acide periodique s'arrête à un stade qui corresponde pratiquement à la consommation d'un atome d'oxygène par molécule d'acide tartrique.

Dans ce but, nous avons fait varier toute une série de facteurs :

- Température (expérience à $+ 37$ degrés et 0 degré);
- Concentration des réactifs (solutions très diluées ou très concentrées)

— Réaction du milieu (allant de milieux fortement acides à des milieux alcalins); dans ce dernier cas, nous avons constaté qu'en milieu alcalin la réaction était considérablement plus lente qu'en milieu acide; mais l'inconvénient restait le même.

De ces multiples expériences aux résultats infructueux, nous ne retiendrons que celles où nous avons tenté de fixer la marche de la réaction en fonction du temps, depuis des durées très courtes (ordre de quelques secondes) à des durées relativement très grandes (plusieurs heures). Elles nous ont permis d'observer, outre quelques faits curieux, l'allure générale de

la réaction, et nous ont conduit ainsi aux recherches exposées plus loin.

Avant d'étudier la marche de la réaction en fonction du temps, nous allons dire quelques mots de la technique que nous avons adoptée au cours de nos longues recherches dans le but d'obtenir des résultats réguliers. Nous l'appellerons pour simplifier, « *technique des trois flacons* ».

A. TECHNIQUE DITE DES « TROIS FLACONS »

On prend trois erlenmeyers, A, B, C, de 100 cm³ environ.

Dans l'erlenmeyer A on met $\left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ cm}^3 \text{ de solution d'acide} \\ \text{tartrique M/12,5.} \end{array} \right.$

Dans l'erlenmeyer B on met $\left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ cm}^3 \text{ de solution de perio-} \\ \text{date M/10.} \end{array} \right.$

Dans l'erlenmeyer C on met $\left\{ \begin{array}{l} 25 \text{ cm}^3 \text{ de solution d'acide} \\ \text{arsenieux N/10.} \\ 10 \text{ cm}^3 \text{ de solution saturée de} \\ \text{bicarbonate de soude.} \\ 1 \text{ cm}^3 \text{ de solution d'iodure de} \\ \text{potassium à 20 p. 100.} \end{array} \right.$

On verse brusquement le contenu de A dans B. On agite, puis on repasse le contenu de B dans A. On laisse en contact le temps nécessaire à l'expérience voulue. On verse alors le contenu de A dans C. On agite. On rince B avec le contenu de C que l'on repasse ensuite en A, de façon à ce que le mélange adhérent aux parois de chaque récipient ait partout la même composition. On attend 15 minutes, et on titre à l'iode en

repassant successivement la liqueur, après le virage, dans C et dans B, en rajustant chaque fois le virage. On a ainsi un dosage pratiquement exact.

B. EXPERIENCE DE COURTE DUREE (1 heure au maximum.)

En utilisant la « technique des trois flacons », nous avons étudié la marche de la réaction, de 2 en 2 minutes, depuis le mélange immédiat jusqu'à 1 heure de durée de l'oxydation.

Le nombre de centimètres cubes de solution N/10 d'acide periodique théoriquement nécessaires est 16 centimètres cubes.

Voir tableau 1 ci-après.

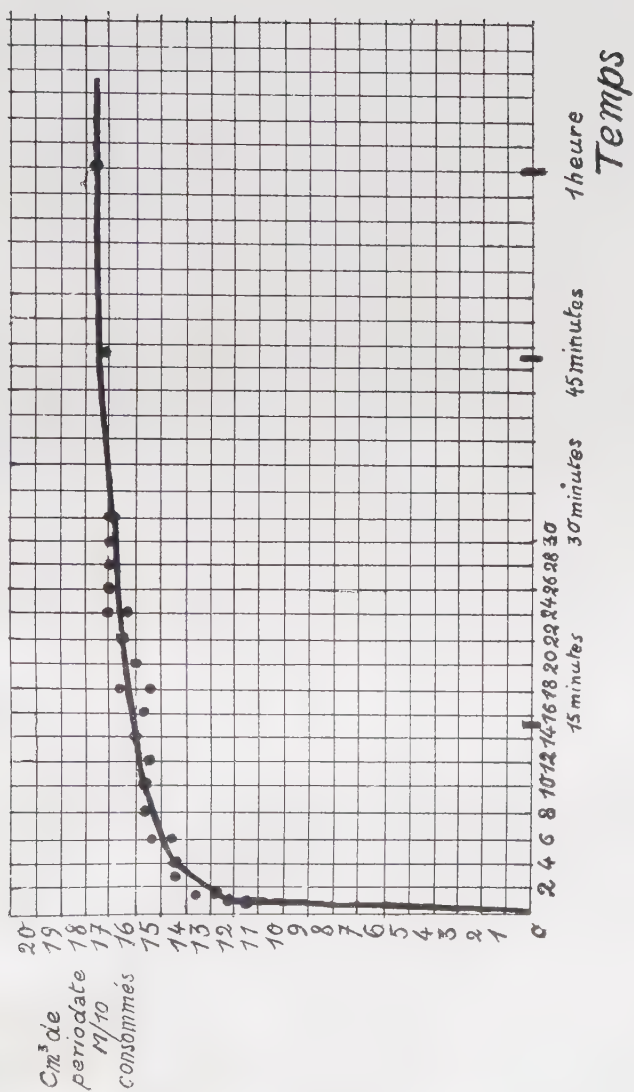
Les traits horizontaux séparent chaque série d'expériences. Dans chaque série, une première expérience sert de raccord avec la dernière expérience de la série précédente.

Conclusion. — Le résultat le plus frappant est, en dehors d'une plus grande régularité, la vitesse réellement étonnante de la réaction : en quelques secondes, il disparaît 60 pour 100 de la quantité théoriquement prévue.

TABLEAU I

Durée de l'oxydation	Cm ³ N/10 periodate consommés	Température
Immédiate	11,38	17-18°
10 secondes	12,29	
30 secondes	12,63	
1 minute	13,37	
2 minutes 1/2	14,22	
4 minutes	14,61	
6 minutes	15,35	18°
6 minutes	14,87	
8 minutes	15,71	
10 minutes	15,71	
12 minutes	15,71	20°
12 minutes	15,68	
14 minutes	15,99	
16 minutes	15,82	
18 minutes	15,53	20-21°
18 minutes	16,32	
20 minutes	15,92	
22 minutes	16,19	
24 minutes	16,18	20°
24 minutes	16,52	
28 minutes	16,73	
32 minutes	16,73	
15 minutes	17,06	
1 heure	17,41	

Technique des trois flacons.



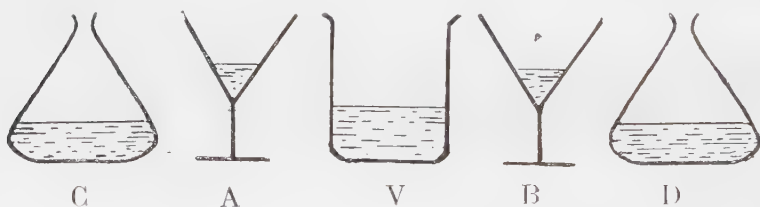
C. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR LES METHODES A L'ACIDE ARSENEUX BICARBONATE ET A L'ACIDE SULFURIQUE-IODURE

Afin d'établir un parallèle d'une façon rigoureuse, nous avons employé le mode opératoire suivant :

Dans un récipient V on fait un mélange réactionnel pouvant servir à plusieurs expériences selon la durée de l'oxydation étudiée.

De part et d'autre de ce récipient, on place un verre à pied propre et sec et un erlenmeyer de 150 cm³.

Pour la clarté de l'exposé, nous désignerons chacun de ces récipients par une lettre, ainsi que l'indique le croquis ci-dessous :



Soit en V le mélange réactionnel suivant :

Solution d'acide tartrique M /12,5	50 cm ³
Solution de periodate M /10.....	50 cm ³

On prépare à l'avance pour chaque expérience :

Erlenmeyer D :

Solution N /10 d'acide arsénieux	25 cm ³
Solution saturée de bicarbonate de soude	10 cm ³
Solution d'iodure de potassium à 20 p. 100.....	1 cm ³

Erlenmeyer C :

Solution d'iodure de potassium à 20 p. 100..... 15 cm³

Solution N d'acide sulfurique..... 15 cm³

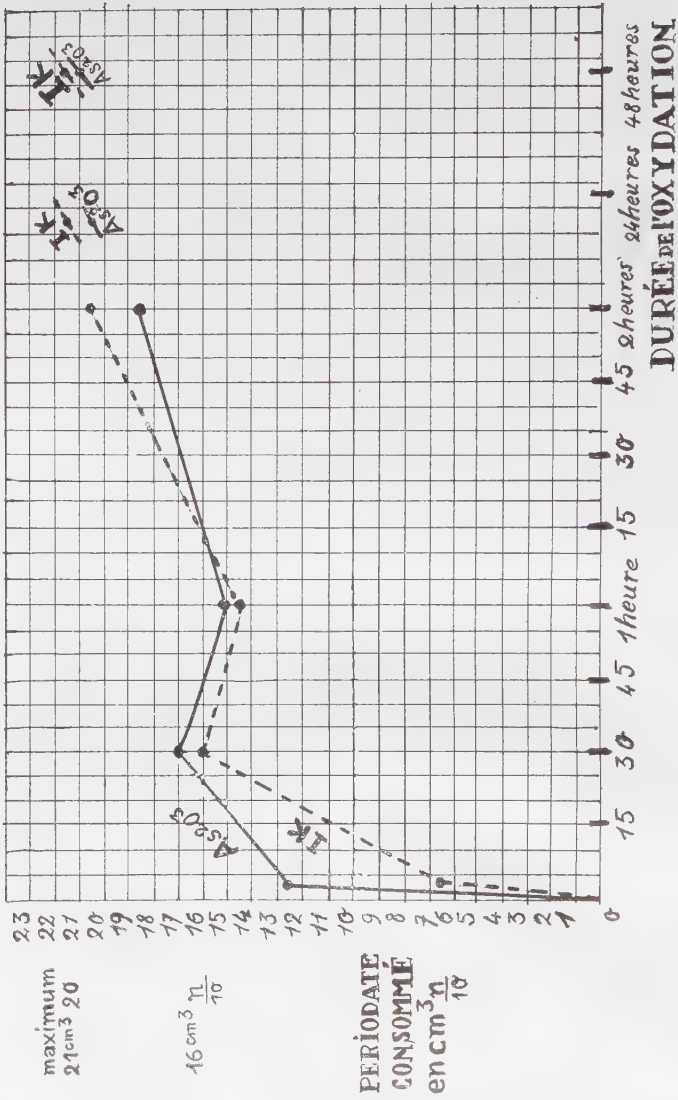
Ensuite, avec l'aide d'un autre opérateur, on fait simultanément deux prélèvements de 20 cm³ du mélange V. Chaque opérateur verse les 20 cm³, l'un dans le verre A, l'autre dans le verre B, et, au commandement, versent *en même temps*, l'un, le contenu de A dans C, l'autre, le contenu de B dans D.

On rince chaque verre avec le moins d'eau possible.

On dose immédiatement à l'hyposulfite l'iode libéré en C; et après 15 minutes de contact l'excès d'acide arsénieux par l'iode dans D.

Durée de l'oxydation	Cm ³ N/10 de periodate		
	Calculés théoriquement	Trouvés par As ² O ³	Trouvés par SO ⁴ H ² — I K
Immédiate	16,00	12,88	6,05
30 minutes	16,00	17,03	16,36
1 heure	16,00	15,00	14,59
2 heures	16,00	18,68	20,58
25 heures	16,00	20,51	21,37
44 heures	16,00	21,00	21,46

Courbes comparatives des 2 méthodes.



Conclusion. — Il n'y a pas un parallélisme complet entre les deux méthodes, surtout en ce qui concerne la période de début des courbes.

On peut expliquer le résultat obtenu au temps 0 (quantité d'acide periodique déterminée par titrage à l'acide arsénieux plus grande que par titrage à l'acide sulfurique-iodure), en supposant que pendant le contact avec l'acide arsénieux la réaction continue partiellement.

Mais on retrouve dans les deux cas, au bout de 30 minutes, cette « réapparition » de l'acide periodique qui disparaît ensuite lentement (au bout de 1 h. 30). Ce n'est donc pas un phénomène artificiel dû à notre technique.

Rappelons d'ailleurs que MM. Fleury et Fatome ont observé un phénomène tout à fait parallèle en étudiant l'action de l'acide periodique sur le glycérol en milieu alcalin.

D. CONCLUSIONS GENERALES

S'il nous a paru inutile d'entrer dans le détail des longues expériences où nous avons étudié l'action de l'acide periodique sur l'acide tartrique, la discussion des résultats obtenus impose cependant une conclusion.

Il ne paraît pas possible de fixer des conditions (température, durée, concentration des réactifs) permettant un dosage précis de l'acide tartrique en se basant sur la réaction établie par MM. Fleury et Lange, car les résultats sont toujours supérieurs à ceux que font prévoir l'équation donnée par ces

auteurs; ils peuvent même, dans certains cas, les dépasser d'une façon considérable.

On est ainsi amené à se demander si, à cette première équation établie par MM. Fleury et Lange, ne vient pas se superposer une deuxième réaction au cours de laquelle l'acide périodique attaquerait l'acide glyoxylique formé au cours de la première.

C'est à l'étude de ce problème qu'est consacré le chapitre III.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA REACTION TOTALE

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il était impossible de déterminer d'une façon précise des conditions propres à l'obtention d'une consommation régulière et fixe d'un atome d'oxygène par molécule d'acide tartrique.

Quelles que soient, en effet, les conditions dans lesquelles on se place, on dépasse toujours cette consommation.

L'acide glyoxylique formé selon l'équation de la réaction précédemment établie serait-il à son tour attaqué?

Rappelons cette équation :



Nous voyons qu'une molécule d'acide tartrique donne naissance à deux molécules d'acide glyoxylique.

A. ACTION DU PERIODATE SUR L'ACIDE GLYOXYLIQUE

La majorité de nos expériences ayant été faites avec des solutions M/12,5 d'acide tartrique, nous allons étudier l'action du periodate sur des solutions M/6,25 d'acide glyoxylique, afin de nous trouver dans les mêmes conditions expérimentales.

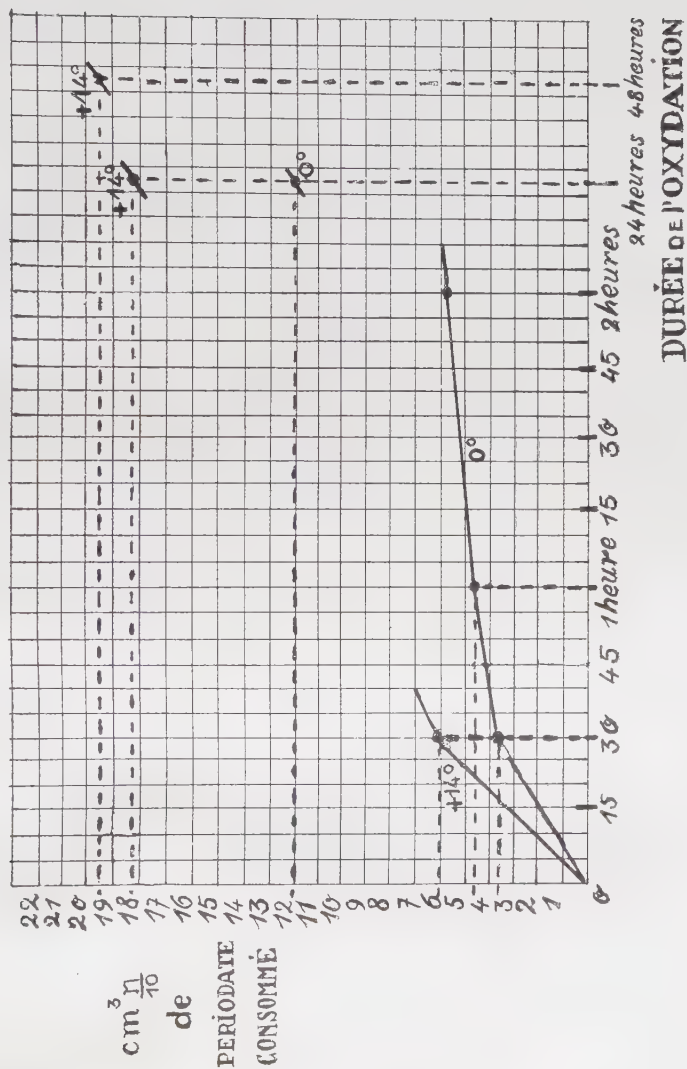
Nous prenons le mélange :

Solution d'acide glyoxylique M/6,25 10 cm³
 Solution de periodate M/10 10 cm³

L'étude de cette oxydation en fonction du temps et de la température nous donne les courbes suivantes. (En milieu alcalin l'attaque est comparable.)

Durée de de l'oxydation	Cm ³ N/10 de periodate consommés	
	I ⁰ : 15 ⁰	I ⁰ : 0 ⁰
30 minutes	5,97	3,76
1 heure		1,57
2 heures.....		5,87
24 heures.....	18,32	12,30
48 heures.....	19,20	

Action du periodate sur l'acide glyoxylique.



L'examen de ces courbes nous montre donc que l'acide glyoxylique est très nettement et très rapidement attaqué.

Jusqu'où se poursuit cette oxydation ?

Notons en passant que la vitesse d'oxydation, très rapide au début, comme pour les solutions d'acide tartrique, se ralentit un peu par la suite ; néanmoins tout le periodate est consommé dans les quarante-huit heures. Il faudrait donc en mettre un excès plus notable pour essayer de saisir le terme de cette oxydation.

B. EXPERIENCES AVEC L'ACIDE TARTRIQUE

D'autre part, dans les expériences faites avec des solutions très diluées d'acide tartrique, dans lesquelles par conséquent le periodate se trouvait en grand excès, nous avons remarqué un terme d'oxydation qui paraissait stable. Il traduisait une consommation d'environ trois atomes d'oxygène par molécule d'acide tartrique.

Durée de l'oxydation	Cm ³ N/10 de periodate consommés à l'étuve à + 37°	
	Solution M/50 d'acide tartrique Théorie 4 cm ³	Solution M/100 d'acide tartrique Théorie 2 cm ³
Immédiate	4,47	2,16
15 minutes	7,73	
30 minutes	9,47	5,37
45 minutes	10,53	
1 heure	11,00	6,03
2 heures	12,05	6,23
24 heures	12,05	6,23

C'est en nous appuyant sur ces données que nous avons tenté une nouvelle série d'expériences dans lesquelles nous mettons une quantité de periodate correspondant à 4 atomes d'oxygène par molécule d'acide tartrique, pour être certain d'en avoir un excès.

On prend une solution d'acide tartrique à 10 g. pour 1.000;

de telle sorte que, pour une consommation supposée de 3 atomes d'oxygène par molécule :

- 1 cm ³ de cette solut.	correspond à	3 cm ³ 99 de sol. d'ac. periodique	N/10.
- 2 cm ³ —	correspondent à	7 cm ³ 98 —	N/10.
- 3 cm ³ —	correspondent à	11 cm ³ 97 —	N/10.
- 4 cm ³ —	correspondent à	15 cm ³ 96 —	N/10.

a) *Terme de la réaction.*

Nous mettons successivement en présence :

{ 1 et 2 cm³ de solution d'acide tartrique à 1 g. pour 100.
 { 5 cm³ de solution de periodate M/10 (= 10 cm³ N/10)

Et :

{ 3 et 4 cm³ de solution d'acide tartrique à 1 g. pour 100.
 { 10 cm³ de solution de periodate M/10 (= 20 cm³ N/10).

Nous laissons environ 15 heures en contact à la température du laboratoire (soit de 23 à 25°).

Voici les chiffres obtenus, ils justifient nos prévisions.

Durée de l'oxydation: 15 heures. Température 23 à 25°				
Nombre théorique de cm ³ N/10.....	4,00	8,00	12,00	16,00
cm ³ N/10 de periodate consommés	4,16	8,10	12,20	16,01
	4,14	8,16		16,06

b) *Fixité du terme de la réaction.*

Ce terme atteint : consommation de 3 atomes d'oxygène par molécule d'acide tartrique, est-il bien stable?

Pour nous en assurer nous avons mis en train quatre expériences sur des mélanges ayant chacun la composition suivante :

Solution d'acide tartrique à 1 g. pour 100 2 cm³
 Solution de periodate M/10 5 cm³

Nous faisons quatre titrages échelonnés sur 5 jours, nous obtenons les chiffres suivants exprimés en centimètres cubes N/10 de periodate consommés :

Après 16 heures	de durée d'oxydation	8,08	} 1 théorie 8 cm ³ N/10
— 45 —	—	8,09	
— 63 —	—	8,08	
— 5 jours	—	8,08	

Ces chiffres sont concluants. Nous sommes au dernier terme de la réaction.

Nous établissons plus loin (cf. p. 90 Dosage de l'acide tartrique dans les vins) la durée de l'oxydation suffisante pour une réaction totale : soit deux heures à + 37° ou quarante-huit heures à + 18-20°.

Quels sont maintenant les produits obtenus ? C'est ce que nous allons essayer de déterminer.

C. DETERMINATION DES PRODUITS DE LA REACTION

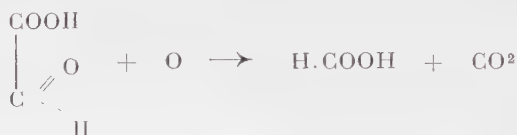
Quels sont les produits possibles de la réaction par fixation d'un oxygène sur l'acide glyoxylique ?

On ne voit guère que deux hypothèses possibles :

1° La fonction aldehydique peut fixer l'oxygène pour donner de l'acide oxalique :



2° Il y a rupture de la molécule, et formation d'acide formique et de gaz carbonique par fixation d'un atome d'oxygène :



Nous avons soumis successivement ces deux hypothèses au contrôle expérimental de la façon suivante :

Préparation d'une solution d'acide tartrique complètement oxydée.

Afin d'étudier les produits de la réaction dans un état de pureté relative, nous avons remplacé le periodate trisodique en solution sulfurique par de l'acide periodique pur.

On met les quantités *strictement théoriques* prévues pour la consommation de 3 atomes d'oxygène par molécule d'acide tartrique sous le plus petit volume possible :

Acide tartrique	0 g. 50
Solution d'acide periodique	17 cm ³ 30
(correspondant à 200 cm ³ N/10)	
Eau distillée q. s. p.	50 cm ³
2 cm ³ de ce mélange correspondent à 8 cm ³ N/10.	

On fait le mélange dans un erlenmeyer bouché au liège que l'on abandonne à la température du laboratoire jusqu'à disparition de l'acide periodique. Un léger jaunissement, dû à un commencement de libération d'iode, marque la fin de la réaction. Elle demande de 36 à 48 heures, selon la température ambiante, pour être complète. On chasse les traces d'iode par un courant d'air, et on prélève une partie de cette liqueur pour y faire quelques recherches.

Analyse qualitative.

1° Première hypothèse. — Recherche de l'acide oxalique :

On prend quelques centimètres cubes de la liqueur à analyser (une quantité correspondant environ à 10 cm³ de solution d'acide tartrique M/12,5); on y dissout 1 g. 50 d'acétate de soude, et on y ajoute ensuite 5 cm³ de solution à 10 p. 100 de chlorure de calcium :

On n'obtient pas de précipité.

Pour s'assurer que le milieu ne renferme rien qui s'oppose à la formation d'oxalate de calcium, on ajoute alors quelques gouttes d'une solution d'oxalate de soude, et on obtient aussitôt un précipité abondant.

On peut donc conclure que la liqueur essayée ne renferme pas d'acide oxalique.

2° Deuxième hypothèse. — L'absence d'acide oxalique exclut donc la première hypothèse.

Nous avons cherché à vérifier la seconde en essayant de caractériser :

Le gaz carbonique;

L'acide formique.

a) Gaz carbonique :

Le dégagement de gaz carbonique au cours de la réaction s'est manifesté à nous très simplement lors de la préparation de la solution destinée à la recherche qualitative. Il a été suffisant pour chasser le bouchon du flacon qui renfermait notre mélange réactionnel et il nous a été facile de l'identifier par l'eau de chaux.

Nota. — Pour le principe, nous avons voulu nous assurer de l'absence d'aldéhyde formique, dont toutefois la présence n'est guère prévisible.

On sait qu'une molécule d'aldéhyde formique se combine à deux molécules de méthone (ou dimédon) en donnant un composé cristallin monobasique (méthylènediméthone) dont le poids moléculaire atteint près de dix fois celui de l'aldéhyde formique ce qui permet de déceler de très petites quantités de ce dernier corps.

Nous avons vérifié qu'en milieu neutre, dans les conditions habituelles on n'obtient pas de précipité, même après 6 heures, en ajoutant à notre liqueur la solution aqueuse de dimédon. Par contre, l'addition de quelques gouttes d'une solution très diluée d'aldéhyde formique à cette même liqueur provoque aussitôt un précipité blanc très net.

b) Acide formique :

On prend la liqueur restante : elle est acide. On la sature très exactement avec de l'eau de baryte, par le procédé à la touche avec de la phthaléine; on s'assure que la réaction est légèrement alcaline.

Si l'hypothèse dont nous poursuivons la vérification se justifie, on aura en présence dans la liqueur, après saturation, de l'iodate de baryum — à peu près insoluble, — et du formiate de baryum — soluble. On filtre. L'iodate de baryum déjà précipité reste sur le filtre. On concentre jusqu'à volume de 10 cm³ environ. L'iodate dissous précipite. On refiltre. On concentre jusqu'à volume de 3 à 4 cm³. On finit d'évaporer sous une cloche à vide sulfurique.

On obtient un résidu sec d'un blanc jaunâtre. On le reprend avec quelques centimètres cubes d'eau distillée. On filtre. On lave avec 2 à 3 cm³ d'eau distillée en plusieurs fois. On évapore à nouveau. On obtient un résidu d'aspect sirupeux, qui finit pourtant par se dessécher à l'air. On le pèse. On en fait une solution dans 10 cm³ d'eau.

On fait avec cette solution les réactions de l'acide formique et des formiates.

Nous avons suivi les techniques empruntées à Denigès telles que M. Lange les décrit dans sa thèse (J. Lange, *Action de l'acide periodique sur les polyalcools*, thèse doctorat Université (Pharmacie), Paris, 1933).

— Décoloration d'une solution de bleu de méthylène par formation préalable d'acide hydrosulfureux;

— Réduction à chaud d'une solution de nitrate d'argent;

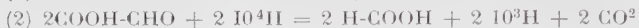
— Formation de cristaux de sulfate et de chlorure mercurieux avec les solutions mercuriques correspondantes.

Ces réactions sont toutes positives.

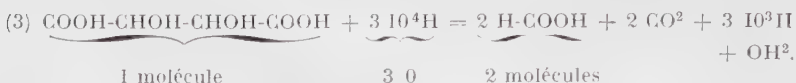
Analyse quantitative.

Nous avons maintenant la certitude que l'oxydation de l'acide glyoxylique conduit à l'acide formique et au gaz carbonique.

Nous allons donc établir l'équation de la réaction totale et la vérifier par des mesures aussi rigoureuses que possible.



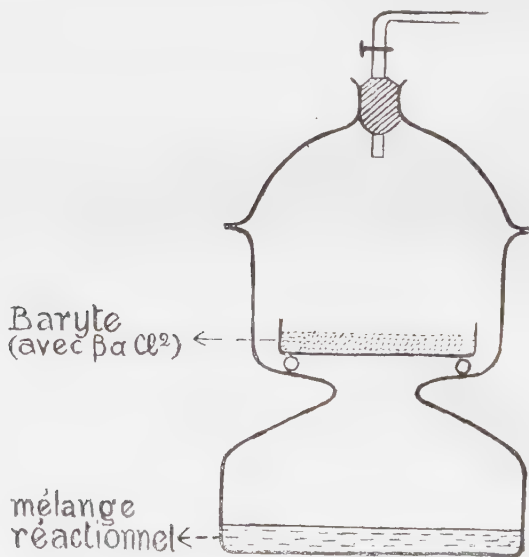
Soit au total :



Nous allons tenter une première vérification en réalisant l'expérience suivante.

1° **Premier essai d'obtention d'acide formique et de gaz carbonique, en utilisant une cloche à vide et de la baryte renfermant du chlorure de baryum.**

Dispositif d'après M. Fleury :



On prend un dessiccateur à vide, du modèle ci-dessus. On met directement dans le fond de la cloche le mélange réac-

tionnel. On place à la partie supérieure, sur un triangle de verre permettant l'ascension des gaz qui vont se dégager au cours de la réaction, un cristalliseur à large surface, contenant de la baryte titrée préalablement additionnée de 10 pour 100 environ de chlorure de baryum (nous en verrons tout à l'heure la raison).

On calcule la quantité de baryte de telle sorte qu'elle soit très nettement supérieure à la somme nécessaire à la saturation de l'acide formique et de l'acide carbonique formés.

On fait aussitôt le vide, aussi poussé que possible, et on abandonne à la température du laboratoire.

On met en train trois expériences semblables pour suivre la vitesse du dégagement gazeux en fonction du temps et essayer de fixer sur la baryte la presque totalité de l'acide formique et du gaz carbonique ainsi dégagés.

Principe :

On met, par exemple, en expérience, les quantités suivantes :

Dans le fond de la cloche : mélange réactionnel :

— 30 cm³ de solution M /10 d'acide tartrique, correspondant à 60 cm³ N /10. Si l'on s'en rapporte à l'équation de la réaction, ces 60 cm³ N /10 vont donner 60 cm³ N /10 de formiate de baryum et 120 cm³ N /10 d'acide carbonique.

— 24 cm³ de periodate trisodique M /2 correspondant à 240 cm³ N /10, c'est-à-dire la quantité nécessaire à une consommation de 3 atomes d'oxygène par molécule d'acide tartrique, plus un excès équivalent à un atome d'oxygène supplémentaire.

Dans le cristalliseur :

— 200 cm³ de baryte N/10 renfermant 10 pour 100 de chlorure de baryum.

Ce chiffre est ainsi calculé :

{ 60 cm³ destinés à saturer les 60 cm³ d'acide formique;
120 cm³ destinés à saturer les 120 cm³ d'acide carbonique;
20 cm³ représentant un excès suffisant.

Quand la réaction sera terminée, on aura en présence, dans le cristalliseur :

{ Un excès de baryte
Du chlorure de baryum } en solution
Du formiate de baryum
Du carbonate de baryum, sous forme de précipité.

Le carbonate de baryum en suspension aqueuse est toujours un peu dissocié et légèrement actif sur la phtaléine. Mais en présence d'un grand excès d'ions baryum, apportés par addition de chlorure de baryum, cette dissociation devient pratiquement nulle, et il précipite en totalité. Pour que la teneur en chlorure de baryum reste constante dans le milieu au cours des opérations qui vont suivre, nous additionnons également l'acide chlorhydrique titré de 10 p. 100 de chlorure de baryum. C'est avec cet acide que l'on titre, en présence de phtaléine, la baryte mise en œuvre.

Moyens de titrage employés.

Quand on suppose que la réaction est terminée, on ouvre la cloche après avoir fait rentrer l'air très doucement, et autant que possible dans une atmosphère pauvre en gaz carbonique.

On filtre le contenu du cristalliseur pour séparer le carbonate de baryum. On lave ce précipité avec 1 à 2 cm³ d'eau distillée, et on conserve soigneusement le filtrat.

Précipité. — On le dissout dans un excès connu d'acide chlorhydrique N/2 (il faut éviter de trop grandes dilutions). On place cette solution dans une fiole de Kitasato, et on fait le vide pour chasser le gaz carbonique qui reste en solution. La solution, trouble d'abord, ne tarde pas à s'éclaircir complètement. On titre alors l'excès d'acide chlorhydrique par de la soude, en présence de phtaléine.

On obtient immédiatement par différence le nombre de centimètres cubes correspondant à l'acide carbonique libéré au cours de la réaction.

Filtrat. — Il reste dans le filtrat :

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Un excès de baryte,} \\ \text{Du chlorure de baryum,} \\ \text{Le formiate de baryum formé au cours de la réaction.} \end{array} \right.$

On titre tout d'abord l'excès de baryte avec l'acide chlorhydrique (à 10 pour 100 de chlorure de baryum).

Soit : n cm³ d'acide chlorhydrique employés.

$(200 - n)$ donne la somme acide carbonique + acide formique.

Mais, d'autre part, nous avons titré exactement l'acide carbonique sous forme de carbonate de baryum.

La différence entre ces deux chiffres donne la quantité d'acide formique obtenu sous forme de formiate de baryum.

Essai d'extraction des cristaux de formiate de baryum.

Le filtrat ne contient plus maintenant que du chlorure et du formiate de baryum. On l'évapore au bain-marie jusqu'à

apparition notable de cristaux. On filtre. On conserve les cristaux. Ce sont sans doute uniquement des cristaux de chlorure de baryum. On concentre les eaux-mères; on filtre à nouveau, et on ajoute aux précédents les cristaux ainsi obtenus.

Les dernières parties des eaux-mères doivent renfermer la presque totalité du formiate de baryum avec quelques traces de chlorure de baryum.

On acidule ces eaux-mères d'un excès d'acide chlorhydrique N (excès basé sur les 60 cm³ d'acide formique N/10 que l'on suppose se trouver dans ces eaux-mères résiduelles). On distille dans l'appareil de Pregl jusqu'à ce que le distillat ne soit plus acide. (On vérifie à la touche avec du papier de tournesol). La presque totalité de l'acide formique doit alors être passée.

On sature ce distillat très exactement avec de l'eau de baryte. On le met à évaporer au bain-marie jusqu'à cristallisation.

Mais les cristaux de formiate de baryum sont mal formés et l'on n'obtient guère qu'une bouillie cristalline.

Nous avons refait, avec ce distillat, les réactions analytiques des formiates : *elles sont toutes positives.*

Autre essai d'extraction des cristaux de formiate de baryum.

Nous avons tenté un autre essai au bout d'un temps tel que la réaction fut terminée.

Ce temps a été déterminé par des expériences de contrôle.

Cet essai, dont la durée est de deux mois, nous a donné les chiffres suivants :

Carbonate de baryum : $112 \text{ cm}^3 \text{ } 20$ (au lieu de 120 cm^3 théoriques).

Formiate de baryum : $62 \text{ cm}^3 \text{ } 55$ (au lieu de 60 cm^3 théoriques).

Nous avons cherché à avoir des résultats plus satisfaisants en ce qui concerne l'isolement du formiate de baryum. C'est pourquoi nous avons recommencé une expérience identique, mais avec de la baryte pure, de façon à éviter le chlorure de baryum.

2^o Deuxième essai d'obtention d'acide formique et de gaz carbonique, en utilisant une cloche à vide et de la baryte pure (sans chlorure de baryum).

Nous avons donc refait une expérience avec le même mélange réactionnel au fond de la cloche, et $200 \text{ cm}^3 \text{ N}/10$ de baryte pure dans le cristalliseur placé au-dessus.

Nous avons ouvert la cloche trois mois après, avec les précautions habituelles. Un léger accident provoque la perte de quelques parcelles du contenu du cristalliseur, perte cependant suffisante pour nous empêcher de tenir compte des chiffres obtenus.

Comme précédemment on recueille par filtration et on titre le carbonate de baryum précipité au cours de la réaction.

Dans le filtrat il n'y a plus maintenant qu'un excès de baryte et du formiate de baryum. On le sature exactement par de l'acide sulfurique $\text{N}/10$. On filtre pour éliminer le sul-

fate de baryum qui s'est formé. Dans ce nouveau filtrat, il ne doit plus y avoir alors que du formiate de baryum.

On évapore dans un cristalliseur jusqu'à apparition de cristaux. Ceux-ci se forment encore très mal, ce qui peut être attribué à la présence d'impuretés. Nous avons essayé de les purifier par la formation d'un autre formiate.

Purification du formiate de baryum.

Un essai préalable sur du formiate de baryum synthétique nous ayant permis d'obtenir de beaux cristaux de formiate de plomb, nous avons transformé le formiate de baryum précédemment isolé en formiate de plomb de la façon suivante :

En traitant de façon rigoureusement parallèle le produit à analyser et le formiate de baryum type, nous opérons ainsi :

On dissout dans 5 cm³ d'eau distillée le formiate de baryum (0 g.60 environ). On filtre la solution ainsi obtenue.

On dissout dans 3 cm³ d'eau distillée 1 g. 50 de nitrate de plomb. On filtre.

On réunit ces deux filtrats dans un tube à essai à centrifuger, préalablement taré.

On a donc ainsi deux tubes à essai identiques.

La cristallisation s'amorce au bout de quelques minutes, et de beaux cristaux longs, aiguillés, brillants, séparés ou en petites houppes, apparaissent le long des parois des tubes, un peu plus petits dans le tube du formiate type.

Après les avoir laissés vingt-quatre heures à la température ordinaire on les maintient encore vingt-quatre heures dans la glace fondante. Alors apparaissent dans les deux tubes quelques plus gros cristaux d'aspect cubique.

On centrifuge, décante, et lave les cristaux de chacun des deux tubes avec 1 à 2 cm³ d'eau distillée, en deux ou trois fois; puis on les essore et on les sèche sur du papier-filtre.

Nous avons ainsi obtenu 0 g. 357 de formiate de plomb.

Nous en avons fait l'analyse et l'avons identifié par dosage du plomb.

Dosage du plomb.

Principe du dosage. — Le plomb est dosé par la méthode au bichromate :

Précipitation du plomb à l'état de chromate de plomb par un excès d'une solution titrée de bichromate de potasse et dosage de cet excès par iodométrie.

Pour obtenir une précipitation complète du plomb, il est indispensable d'opérer en milieu acétique et de verser la solution plombique dans celle de bichromate. De cette façon, le bichromate se trouvant toujours en excès par rapport au plomb, on évite la formation de chromate basique.

La réaction du bichromate sur un sel soluble de plomb (le formiate dans le cas présent) est exprimé par l'équation :



Solutions nécessaires.

— Solution N/10 de bichromate de potasse (préalablement titrée sur une solution N/10 d'hyposulfite de sodium). 1 cm³ de cette solution correspond à 0 g. 0069 de plomb.

— Solution saturée d'acétate de sodium.

— Solution d'iodure de potassium à 10 p. 100.

Mode opératoire.

On opère sur une prise d'essai de formiate de plomb correspondant par exemple à 5 cm³ de bichromate N/10, soit

49 mg. 3. On la met dans une capsule avec 8 à 10 cm³ d'eau bi-distillée et environ 1 cm³ d'acide azotique pur. On évapore à sec (en évitant la calcination qui donnerait de l'oxyde puce). On recommence trois à quatre fois. On n'a plus alors d'acide formique. On reprend par l'eau le nitrate de plomb ainsi obtenu.

On se met en milieu acétique, on précipite le métal par un excès connu de bichromate de potasse, et on titre cet excès par iodométrie.

Pour cela, dans la capsule même où l'on a obtenu le nitrate de plomb on ajoute :

- 1 cm³ d'acide acétique cristallisable,
- 10 cm³ de solution saturée d'acétate de sodium.

On verse le tout (en rinçant plusieurs fois la capsule) dans un ballon de 50 cm³ dans lequel on a préalablement mesuré 10 cm³ de bichromate de potasse N/10. On complète à 50 cm³ avec de l'eau bi-distillée. On agite. On laisse déposer le précipité formé. On filtre. On prélève les 4/5 du filtrat, soit 40 cm³. On y ajoute :

- 2 cm³ d'acide sulfurique pur.
- 10 cm³ de solution d'iodure de potassium à 10 p. 100.

On titre à l'hyposulfite N/10 l'iode libéré.

Soit : 4 cm³, 03 d'hyposulfite obtenu.

$$4 \text{ cm}^3, 03 \times \frac{5}{1} = 5 \text{ cm}^3, 03$$

$$10 \text{ cm}^3 - 5 \text{ cm}^3, 03 = 4 \text{ cm}^3, 97.$$

Rappelons que le chiffre théorique est 5 cm³, et que 1 cm³ de bichromate de potasse correspond à 0 g. 0069 de plomb.

Plomb calculé :

$$0 \text{ g. } 0069 \times 5 = 0 \text{ g. } 0345$$

Plomb trouvé :

$$0 \text{ g. } 0069 \times 4,97 = 0 \text{ g. } 0343$$

Ce qui correspond à une pureté de produit de 99,42 p. 100.

3° Titrage de l'acide carbonique formé au cours de la réaction pour des quantités variables d'acide tartrique.

Après plusieurs tentatives infructueuses pour séparer quantitativement l'acide formique formé, nous nous sommes résignés à ne doser que l'acide carbonique résultant de la réaction.

Après essai de diverses techniques, nous avons repris le dispositif de la cloche à vide, pour voir si nous pouvions obtenir, en faisant varier les quantités d'acide tartrique mises en expériences, une proportionnalité constante entre ces quantités et celles de carbonate de baryum obtenu.

Dans le cristalliseur, il y a, en fin d'opération :

- \ Du carbonate de baryum;
- \ Du formiate de baryum;
- / De la baryte en excès.

On a deux moyens de titrage :

Ou bien mettre une quantité adéquate de chlorure de baryum et recueillir la totalité du précipité de carbonate de baryum que l'on titre ensuite;

Ou bien, dans le mélange baryte, formiate et carbonate de baryum, titrer d'abord l'excès de baryte, après addition de

chlorure de baryum, avec une solution d'acide chlorhydrique additionnée aussi de chlorure de baryum; ce qui permet de déduire la somme acide carbonique plus acide formique. Après addition d'un excès connu d'acide chlorhydrique, on fait le vide, ce qui chasse le gaz carbonique dissous et laisse la presque totalité de l'acide formique. (Nous avons vu, en effet, que dans ces conditions il ne disparaît que $0\text{ cm}^3\text{ }2$ d'acide formique sur 10 cm^3 , environ.) On titre alors, par acidimétrie, l'excès d'acide chlorhydrique et l'acide formique. Par différence, on obtient l'acide carbonique.

De nombreux essais ainsi effectués nous ont donné des chiffres meilleurs que les précédents. Néanmoins on y relève encore trop d'irrégularités que nous pouvons imputer :

1° A l'atmosphère du laboratoire, trop riche en gaz carbonique; celui-ci se fixant sur la baryte au moment de la mise en expérience.

2° A la pellicule de carbonate de baryum formée qui, malgré la grande surface du cristalliseur, doit gêner une précipitation totale.

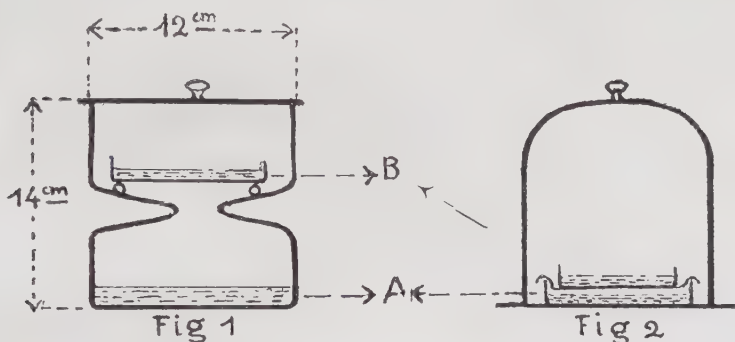
3° Au volume trop grand des cloches à vide dont nous disposons.

L'examen de ces faits nous a conduit à modifier quelque peu la technique employée, ce qui nous a permis d'obtenir de meilleurs résultats.

Modifications apportées au mode opératoire

Nous avons repris les expériences dans une salle isolée où ne brûle aucun bec de gaz et où l'on renouvelle l'air fré-

quemment pour maintenir à peu près constante la teneur en gaz carbonique.



On prend des dessiccateurs simples (fig. 1), ou de simples cloches à l'intérieur desquelles on dispose, l'un au-dessus de l'autre, deux cristallisoirs, comme l'indique la figure 2. Les volumes des récipients employés seront, sinon absolument identiques, du moins très comparables entre eux et le plus petit possible.

On ne fait plus le vide.

Dans la partie inférieure, en A, on dispose le mélange réactionnel (acide tartrique-acide periodique). Dans la partie supérieure, en B, de la soude N/10 (on remplace la baryte par la soude pour éviter la formation d'une pellicule gênant la précipitation totale du carbonate).

La soude, toujours un peu carbonatée, est titrée avec un acide chlorhydrique renfermant 10 pour 100 de chlorure de baryum, à chaque expérience.

Avant le titrage, la prise d'essai sera additionnée d'une

quantité suffisante de solution saturée de chlorure de baryum pour se trouver constamment dans un milieu à 10 pour 100 de chlorure de baryum. Nous savons que dans ces conditions le précipité formé ne gêne en rien le titrage acidimétrique qui se fait en présence de phtaléine.

On laisse en contact 24 heures, en fermant soigneusement cloches et dessiccateurs avec une graisse convenablement choisie.

On fait à chaque expérience des témoins destinés à doser le gaz carbonique de l'atmosphère de la cloche ou du dessiccateur.

Nous avons obtenu des résultats nettement meilleurs et comparables qui sont résumés dans le tableau suivant :

Cm ³ de solution d'acide tartrique mis en œuvre	Cm ³ N/10 de CO ² obtenus	Cm ³ N/10 de soude mis en œuvre	Cm ³ N/10 de CO ² théorique
5 cm ³ M/40	4,67	20,00	5,00
	1,77		
5 cm ³ M/20	9,55	20,00	10,00
	9,50		
7 cm ³ , 5 M/20	13,30	30,00	15,00
	13,00		

D. CONCLUSION GENERALE

L'étude de la réaction de l'acide periodique sur l'acide tartrique en présence d'un grand excès de réactif montre qu'au premier stade fixé par MM. Fleury et Lange : consommation d'un oxygène pour 1 molécule d'acide tartrique selon l'équation :



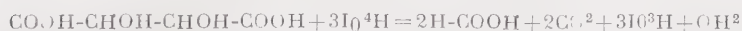
vient se superposer un deuxième stade résultant de l'attaque de l'acide glyoxylique par l'acide periodique. La quantité globale d'oxygène consommé dans ce cas est de 3 atomes pour 1 molécule d'acide tartrique. Après cette fixation, le terme de la réaction reste stable.

La réalité de l'attaque de l'acide glyoxylique par l'acide periodique a été établie par des expériences directes sur cet acide.

Nous avons établi qualitativement et quantitativement que les produits de la réaction complète étaient le gaz carbonique et l'acide formique, et, par conséquent, que le deuxième stade pouvait s'écrire de la façon suivante :



Lorsqu'on épuise l'action de l'acide periodique sur l'acide tartrique, il y a donc consommation de 3 molécules d'acide periodique par molécule d'acide tartrique, et la réaction totale peut s'écrire ainsi :



TROISIÈME PARTIE

Recherches en vue d'applications analytiques

INTRODUCTION

La deuxième partie de notre travail nous a montré qu'en *solution pure* il était possible de doser l'acide tartrique par l'acide periodique, mais à condition d'opérer avec un excès d'acide periodique, tel que l'acide tartrique soit transformé en acide formique et gaz carbonique, résultant de l'oxydation de l'acide glyoxylique formé dans la première phase de la réaction.

Nous avons tenté alors d'appliquer cette réaction au dosage de l'acide tartrique en présence des acides organiques que l'on trouve dans la nature à côté de l'acide tartrique : acides malique, succinique, citrique.

Dans ce but, nous avons été amenés à reprendre l'étude de l'action de l'acide periodique sur les acides déjà étudiés par MM. Fleury et Lange, dans les conditions nouvelles exposées dans la seconde partie de notre travail. Cette étude fait l'objet du chapitre premier.

Les résultats de cette étude nous ayant montré qu'il ne paraît pas possible de trouver des conditions telles que l'acide tartrique soit quantitativement oxydé, et qu'en même temps, l'attaque des autres acides, (en particulier l'acide citrique) reste nulle, nous avons cherché à utiliser pour ces dosages le pouvoir mercurico-réducteur de l'acide glyoxylique formé transitoirement au cours de l'action de l'acide periodique sur l'acide tartrique.

Si ce but n'a pu être atteint, cette recherche nous a permis quelques observations d'ordre qualitatif permettant d'identifier assez facilement l'acide tartrique en présence d'acide citrique.

Ces recherches sur le pouvoir mercurico-réducteur des solutions d'acide tartrique après action de l'acide periodique sont résumées dans le chapitre II.

Poursuivant toujours le même but pratique, nous avons alors songé à utiliser, pour le dosage de l'acide tartrique, le dégagement de gaz carbonique qui résulte de la réaction.

Cette tentative fait l'objet du chapitre III.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DES RÉACTIONS DES ACIDES VOISINS DE L'ACIDE TARTRIQUE. DANS LES NOUVELLES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

L'étude de l'action du periodate nous ayant amené à faire réagir l'acide tartrique à $+ 37^{\circ}$ en présence d'un excès plus grand de periodate, nous avons été obligés d'examiner, dans ces nouvelles conditions, l'action du periodate sur les autres acides-alcools étudiés antérieurement par MM. Fleury et Lange.

Nous avons donc repris, tout d'abord, leurs expériences, puis nous avons appliqué à ceux de leurs acides-alcools qui étaient plus ou moins attaqués, les conditions expérimentales que nous venions de déterminer.

A. Vérification de l'action de l'acide periodique sur les acides voisins de l'acide tartrique, dans les conditions de MM. Fleury et Lange.

Pour nous trouver dans des conditions parallèles à celles de nos premières expériences, nous avons employé des solutions M/12,5 de divers acides. On prend 10 cm^3 de solution M/12,5 et on laisse 30 minutes en contact à la température du laboratoire; puis on ajoute 10 cm^3 de solution saturée de

bicarbonate de soude, 1 cm³ de solution d'iodure de potassium à 20 pour 100, 25 cm³ de solution d'acide arsénieux N/10. On abandonne 15 minutes au repos et on titre l'excès d'acide arsénieux à l'iode N/10, en présence d'un témoin, comme à l'habitude.

Rappelons que 10 cm³ de solution d'acide tartrique M/12,5 correspondent à 16 cm³ N/10 de periodate consommés.

Voici les chiffres obtenus avec les acides suivants :

Acides divers	(cm ³ N/10 de periodate consommés)
Acide citrique	0,00
Acide malonique	1,00
Acide malique <i>r</i>	0,00
Acide malique <i>l</i>	0,00
Acide glyoxylique	5,97
Acide succinique	0,00
Acide maléique	0,00
Acide fumarique	0,00
Acide lactique	0,00

Conclusion. Nous confirmons donc les résultats obtenus par MM. Fleury et Lange et les étendons à quelques nouveaux acides voisins de l'acide tartrique.

Ces expériences montrent, une fois de plus, que les liaisons éthyléniques ne sont pas attaquées par l'acide periodique (cas des acides malique et fumarique).

B. Etude de l'action de l'acide periodique sur les acides voisins de l'acide tartrique dans les nouvelles conditions expérimentales.

Pour quelques-uns de ces divers acides, nous avons mis en présence, pour une quantité d'acide déterminée, un excès d'acide periodique correspondant, comme dans le cas de l'acide tartrique, à une consommation possible de 3 atomes d'oxygène par molécule de chacun des acides considérés.

Les résultats précédents étant négatifs, sauf pour l'acide glyoxylique, ce qui n'est point pour nous surprendre, nous avons poursuivi l'étude de cette attaque sur les mêmes acides et dans les mêmes conditions pendant 24 et 48 heures.

Acides divers	Cm ³ de periodate N/10 consommés		
	Après 30 min.	Après 24 h.	Après 48 h.
Acide citrique	0,00	3,48	8,25
Acide malonique	1,00	15,68	19,00
Acide malique <i>r.</i>	0,00	1,20	3,20
Acide malique <i>l.</i>	0,00	1,20	3,25
Acide glyoxylique	5,97	18,32	19,20
Acide succinique	0,00	0,90	0,90
Acide maléique	0,00	0,00	0,00
Acide fumarique	0,00	0,00	0,00
Acide lactique	0,00	1,87	-

En examinant l'ensemble de ces résultats, nous voyons que, si les acides succinique et malique sont légèrement attaqués, l'acide citrique l'est, par contre, d'une façon beaucoup plus sensible.

Nous négligerons l'acide malonique peu répandu dans la nature.

Nous allons donc étudier, avec un peu plus de détails, l'action de l'acide periodique sur l'acide citrique.

C. Action de l'acide periodique sur l'acide citrique à la température de $+ 14^{\circ}$ et $+ 37^{\circ}$.

Nous avons opéré, toujours dans les conditions précédentes, à l'étuve, à $+ 37^{\circ}$. L'attaque est beaucoup plus rapide, et en 24 heures tout le periodate est réduit.

Un tableau récapitulatif exposera un peu plus loin ces résultats.

Il nous a alors semblé intéressant d'examiner de plus près l'attaque de l'acide citrique dans les conditions précisées par MM. Fleury et Lange, c'est-à-dire en milieu fortement sulfurique et en opérant sur de petites quantités :

- $\left\{ \begin{array}{l} - 2 \text{ et } 3 \text{ cm}^3 \text{ de solution d'acide citrique } M/12,5 \\ - 2 \text{ cm}^3 \text{ de solution d'acide sulfurique à } 20 \text{ p. } 100 \text{ en vol.} \\ - 10 \text{ cm}^3 \text{ de periodate } M/10 \text{ (grand excès)} \end{array} \right.$

Après avoir étudié, comme l'ont fait MM. Fleury et Lange, les réactions après 1 heure et 2 heures de contact à la température du laboratoire, nous avons repris ces expériences à l'étuve à $+ 37^{\circ}$, et en faisant varier la durée de l'oxydation de 1 et 2 heures à 24 et 48 heures.

Les résultats nous montrent que, si l'attaque est négligeable à froid et en 1 heure ou 2, elle devient constante, très sensible, et plus ou moins rapide, avec l'élévation de la température à laquelle on opère.

Durée de l'oxydation	Cm ³ N/10 de periodate consommés			
	Conditions ordinaires : — 10 cm ³ sol. M/12,5 d'acide citrique. — 10 cm ³ periodate M/10.		Conditions de M. Lange — 3 cm ³ sol. M/12,5 d'acide citrique. — 2 cm ³ SO ⁴ H ² à 20 % en vol. — 10 cm ³ periodate M/10.	
	+ 11°	+ 37°	+ 14°	+ 37°
Immédiate		0,23		0,00
30 minutes	0,01	1,00		0,00
1 heure		2,13	0,00	0,05
2 heures		1,97	0,00	0,32
24 heures	3,48	19,28		1,70
48 heures	8,25			3,73

Nous nous sommes proposés alors de déterminer si possible certaines conditions d'expérience permettant d'obtenir une attaque franche et constante de l'acide tartrique en présence d'acide citrique, ce dernier restant, lui, pratiquement inattaqué.

C'est dans ce but que nous avons entrepris une longue étude comparative de l'action de l'acide periodique sur des mélanges d'acides tartrique et citrique en présence de té-

moins, tout d'abord en milieu acide et à diverses températures, ensuite en milieu alcalin à la température du laboratoire.

Les résultats obtenus n'étant pas pleinement satisfaisants, nous nous bornerons à donner les conclusions que nous avons pu tirer au cours de ces diverses expériences.

D. Etude comparative de l'action de l'acide periodique sur l'acide tartrique et sur l'acide citrique.

a) En milieu acide

1° A la température du laboratoire.

Dans les conditions déjà précisées par MM. Fleury et Lange, c'est-à-dire au bout d'une heure ou deux, nous n'observons aucune attaque de l'acide citrique, ce qui confirme les résultats énoncés par ces auteurs. Si nous prolongeons la durée de l'expérience au delà de 2 heures, l'attaque de l'acide citrique devient alors très sensible, celle de l'acide tartrique dépassant nettement le chiffre théorique.

2° A la température de la glace fondante.

Sur les conseils de M. le professeur Herissey, nous avons essayé de dresser la courbe de l'attaque progressive des acides tartriques et citrique par l'acide periodique, ces deux acides étant placés à la température constante de la glace fondante dans des vases de Dewar. Le terme de la réaction, pour l'acide tartrique, est atteint entre le quatrième et le cinquième jour seulement, alors que l'acide citrique est déjà très nette-

ment attaqué. De plus, cette attaque est régulière, et très nettement perceptible dès le début de l'expérience, alors que l'acide tartrique est encore très loin du chiffre théorique.

3° *A l'étuve à + 37°.*

Les mêmes phénomènes s'observent, uniformément accélérés par la température pour chacun des deux acides.

b) *En milieu alcalin.*

La soude normale, en petite quantité, ralentit l'attaque de l'acide periodique. Nous l'avons déjà constaté.

Nous arrivons donc aisément à retarder l'attaque de l'acide citrique, mais celle de l'acide tartrique, devenant aussi plus lente, cesse d'être régulière et l'on n'obtient plus des chiffres stables.

Ces expériences montrent que, dans tous les cas, l'acide citrique subit une légère oxydation en même temps que l'acide tartrique, nous conduisant ainsi à d'inévitables erreurs par excès.

Nous avons donc renoncé à utiliser la consommation d'acide periodique pour doser l'acide tartrique en présence d'acide citrique.

CHAPITRE II

ETUDE DU POUVOIR MERCURICO-REDUCTEUR DES SOLUTIONS D'ACIDE TARTRIQUE APRES ACTION DE L'ACIDE PERIODIQUE. SON UTILISATION POUR L'IDENTIFICATION DE L'ACIDE TARTRIQUE

Tout au long de nos expériences, nous avons pu constater, à maintes reprises, que l'action de l'acide periodique sur l'acide tartrique était assez régulière en milieu alcalin.

Le réactif de Nessler agissant en milieu alcalin, nous avons essayé, sur les conseils de M. Fleury, de capter ainsi, au fur et à mesure de sa formation, l'acide glyoxylique de la réaction. Celui-ci, en effet, grâce à sa fonction aldéhydique, devait pouvoir réagir sur le réactif de Nessler en réduisant le chlorure mercurique.

L'étude qualitative de ce pouvoir mercurico-réducteur nous a donné quelques résultats satisfaisants que nous allons exposer, en expliquant pourquoi nous avons dû renoncer à une étude quantitative plus approfondie.

A. Etude qualitative.

a) *Solutions employées.*

Réactif de Nessler préparé comme suit :

Solution mercurielle concentrée	6 cm ³
Lessive de soude	4 cm ³

Solution mercurielle concentrée :

Chlorure mercurique	10 g. 80
Iodure de potassium	28 g. 80
Eau distillée q. s. p.	100 cm ³

b) *Recherches.*

Nous avons tout d'abord vérifié l'action du réactif de Nessler sur l'acide glyoxylique résultant de la réaction.

Nous mettons pendant 2 à 3 minutes en contact :

- 2 cm³ de solution d'acide tartrique à 1 p. 100.
- 5 cm³ de periodate M/10.

Nous savons qu'au bout de ce temps les 3/4 environ de l'acide tartrique sont transformés en acide glyoxylique. Nous ajoutons alors :

- 5 cm³ de réactif de Nessler.

On observe aussitôt une coloration rouge orangé qui vire rapidement au rouge foncé de plus en plus intense, en même temps que se forme un précipité rouge qui se transforme bientôt en un petit amas gris, caractéristique, de mercure réduit.

Nous avons alors cherché à voir si cet acide glyoxylique se formerait lorsqu'on ferait réagir l'acide periodique sur l'acide tartrique en présence de réactif de Nessler.

Une première expérience servant de témoin, renferme :

- 2 cm³ de solution d'acide tartrique à 1 p. 100.
- 5 cm³ de réactif de Nessler.
- 5 cm³ d'eau distillée.

L'autre est constituée par :

- 2 cm³ de solution d'acide tartrique à 1 p. 100.
- 5 cm³ de réactif de Nessler.
- 5 cm³ de periodate M/10.

Il ne se manifeste aucun changement, aussi bien dans l'une que dans l'autre. La réaction n'a donc pas lieu.

La chaleur accélérant très sensiblement la vitesse de la réaction, ainsi que l'ont établi nos chapitres précédents, nous avons essayé alors de refaire cette même réaction à chaud.

On obtient un résultat rapide et *positif* (précipitation d'une quantité abondante de mercure) tandis qu'avec un témoin renfermant :

- 2 cm³ d'eau distillée.
- 5 cm³ de réactif de Nessler.
- 5 cm³ de periodate M /10.

on obtient seulement un petit précipité jaune à aspect d'oxyde de mercure, mais pas de *mercure réduit*.

Avec les acides voisins : *citrique, fumarique, malique* r, on n'obtient dans ces conditions qu'un simple précipité jaune, comme si l'on n'était qu'en présence du periodate seul.

Nous avons voulu voir si cette réaction était quantitative. Nous avons essayé de verser le periodate dans le mélange d'acide tartrique-Nessler à la température de l'ébullition. Nous avons obtenu un résultat rapide et positif.

De plus nous avons fait varier largement les quantités d'acide tartrique et de periodate en présence. Les résultats ont été *toujours positifs*. A première vue, cette réaction paraît spécifique de l'acide tartrique, et, très grossièrement, proportionnelle à la teneur en acide tartrique.

Après de multiples essais, qui nous ont montré que l'intensité de la réaction était sous la dépendance de nombreux facteurs, en particulier des proportions relatives des trois constituants (acide tartrique, réactif de Nessler, acide periodique), nous avons été amené à utiliser les proportions suivantes :

- 1 à 2 cm³ de solution d'acide tartrique.
- 5 cm³ de periodate M/10.
(Temps de contact : 15 secondes en agitant.)
- 1 à 2 cm³ de réactif de Nessler.
(On chauffe doucement).

Nous avons fait varier la teneur en acide tartrique de 2 à 15 mg., et avons obtenu une réaction nette — bien que de plus en plus lente avec la dilution — jusqu'à une teneur de 2 mg. d'acide tartrique.

Nous avons tenté quelques essais quantitatifs d'après le principe suivant :

B. Etude quantitative.

Le précipité de mercure est recueilli dans un creuset en verre poreux, sur une couche de sulfate de baryum, dissous dans un excès connu de solution d'iode N/10 (après lavage à l'acide chlorhydrique). L'excès d'iode est alors titré par une solution d'hyposulfite N/10.

Les résultats obtenus sont nettement croissants avec la quantité d'acide tartrique mise en jeu, mais beaucoup trop incohérents pour pouvoir être retenus.

Nous avons alors repris les essais qualitatifs en présence des acides voisins.

C. Etude qualitative sur des mélanges d'acides voisins.

On emploie le mode opératoire suivant :

Mélanger dans l'ordre :

— x cm³ d'acides divers ou de mélanges d'acides.

— 5 cm³ de solution de periodate M/20.

(Durée de contact 15 secondes.)

— 1 cm³, 5 de réactif de Nessler.

(Chauffer doucement)

(Le chiffre de x cm³ varie de 1 à 5.)

Nous avons examiné successivement les réactions avec les acides : citrique, malique r , malonique, succinique :

— Avec ces acides seuls, et en quantités variables.

— Avec ces acides en présence de l'acide tartrique (même en faible quantité).

On vérifie, avant de mettre le réactif de Nessler, que le milieu ne soit pas trop acide. Dans ce cas, on ajoute une quantité suffisante de soude.

Nous n'avons obtenu de mercure réduit qu'en présence d'acide tartrique seulement.

L'acide citrique ayant plus spécialement retenu notre attention, nous avons mis en présence de fortes quantités de cet acide avec des quantités minimales d'acide tartrique, pour voir la limite de sensibilité de la réaction :

Avec 2 cm³ de solution d'acide citrique à 50 p. 100 et 0 cm³ 5 de solution d'acide tartrique à 1 p. 100, soit 5 parties d'acide tartrique pour 1.000 d'acide citrique, la réaction est encore assez nette.

Avec 0 cm³ 2 seulement de solution d'acide tartrique à 1 p. 100, on n'obtient plus de précipité gris, mais un précipité brun rougeâtre, le témoin donnant un simple précipité jaune.

D. Conclusion.

Ces essais montrent que l'on peut utiliser le pouvoir mercurico-réducteur de l'acide glyoxylique résultant de l'attaque de l'acide tartrique par l'acide periodique pour caractériser cet acide tartrique.

Si, au point de vue quantitatif, un dosage par détermination de mercure réduit ne paraît pas possible, il apparaît que, du point de vue qualitatif, on pourrait utiliser cette réaction pour la recherche de l'acide tartrique en présence des acides voisins, en particulier de l'acide citrique, puisque nous avons pu caractériser *une partie d'acide tartrique dans 200 parties d'acide citrique*.

— — — — —

CHAPITRE III

ETUDE QUANTITATIVE DU DEGAGEMENT DU GAZ CARBONIQUE RESULTANT DE L'OXYDATION DE L'ACIDE TARTRIQUE PAR L'ACIDE PERIODIQUE, EN VUE D'UN DOSAGE DE CET ACIDE EN PRESENCE D'ACIDE CITRIQUE

Le but des expériences décrites dans ce chapitre est de déterminer s'il est possible de doser l'acide tartrique d'après la quantité de gaz carbonique résultant de l'action de l'acide periodique sur cet acide, en présence d'acide citrique.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons établi le dégagement pratiquement quantitatif de gaz carbonique (voir p. 57).

Nous nous sommes d'ailleurs appuyés sur ces résultats pour établir la formule de la réaction.

Les chiffres obtenus montrent, en effet, qu'un dosage avec l'acide tartrique seul serait possible. La question est de savoir s'il reste possible en présence d'acide citrique.

C'est ce que nous allons tenter de vérifier.

Expériences :

On reprend le dispositif utilisé pour extraire l'acide formique et l'acide carbonique résultant de l'action de l'acide periodique sur l'acide tartrique (voir pp. 48 et 59).

Les conditions d'expérience, rigoureusement identiques au début sont légèrement modifiées par la suite après interprétation des résultats obtenus.

On met directement, dans le fond de la cloche, le mélange réactionnel acide citrique-periodate; dans le cristallisoir placé à la partie supérieure, la soude N/10 destinée à fixer le gaz carbonique.

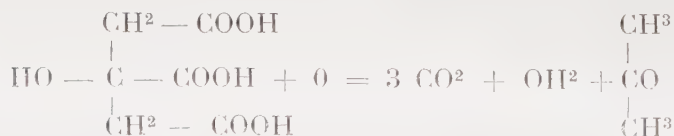
On titrera la soude en prenant les précautions habituelles (voir p. 59).

Des expériences que nous croyons inutile de rapporter nous ont montré que le dégagement de gaz carbonique était relativement très important et se prolongeait pendant des jours et même des semaines.

Nous avons alors mis en train une longue série d'expériences pour essayer d'atteindre le terme de la réaction, c'est-à-dire, pour une même quantité d'acide citrique, un chiffre constant de gaz carbonique (voir tableau p. 81).

Ces expériences montrent qu'au bout de 10 mois la quantité de gaz carbonique dégagé dépasse 20 cm³ de solution N/10 pour 5 cm³ de solution d'acide citrique M/10; donc, plus de 4 molécules de gaz carbonique pour 1 molécule d'acide citrique.

L'acide citrique serait-il décomposé, selon une réaction classique, en gaz carbonique et acétone?



Il était donc indiqué de vérifier la présence d'acétone par une réaction très sensible.

Nous avons employé le réactif de Nessler dans les conditions où MM. Bougault et Gros avaient opéré pour la recherche de ce corps dans l'urine, c'est-à-dire avec un dispositif

TABLEAU RECAPITULATIF DE NOS EXPERIENCES

Quantités en présence	Durée de l'oxydation	Cm ³ N/10 de CO ² obtenus	Cm ³ N/10 de CO ² des témoins	Cm ³ N/10 de periodate consommés
	4 jours	4,80		9,88
- 5 cm ³ de sol. d'ac. tartrique M/20.	7 jours	6,40		12,38
- 10 cm ³ de sol. de periodate M/10	13 jours	8,35		14,63
- 15 cm ³ de soude N/10	25 jours	10,55	0,80 0,75	16,50
Raccord d'expé- rience	25 jours	8,30		11,70
- 5 cm ³ de sol. d'ac. tartrique M/20.	55 jours	12,82		17,12
- 10 cm ³ de sol. de periodate M/10	73 jours	13,95		18,52
- 15 cm ³ de soude N/10				
- 5 cm ³ de sol. d'ac. citrique M/20.	10 mois	plus de 20,00		31,54
- 20 cm ³ de sol. de periodate M/10				
- 10 cm ³ de soude N/10.				

tout à fait comparable à celui que nous avons utilisé pour nos dosages d'acide carbonique.

La réaction fut constamment négative. Il n'y avait donc pas de trace d'acétone.

Nous avons dû renoncer à cette hypothèse.

D'ailleurs, le dégagement de gaz carbonique observé au bout de plusieurs mois (plus de 4 molécules pour 1 molécule d'acide citrique) confirme cette conclusion. La réaction qui servait de base à notre hypothèse ne prévoyait, en effet, qu'un dégagement maximum de 3 molécules de gaz carbonique.

Conclusion. --- Le dégagement continu et prolongé de gaz carbonique donné par l'acide citrique au contact de l'acide periodique ne permet pas d'envisager l'utilisation du dosage du gaz carbonique pour déterminer quantitativement l'acide tartrique en présence d'acide citrique.

CONCLUSIONS DE LA TROISIÈME PARTIE

Les diverses voies dans lesquelles nous avons tenté de nous engager pour adapter l'action de l'acide periodique sur l'acide tartrique à un dosage de cet acide en présence des autres acides organiques qui se rencontrent avec lui dans la nature, ne nous ont pas conduit à des résultats satisfaisants par suite d'une attaque faible, il est vrai, mais nette, de ces autres acides. Cette attaque amène, en effet, une consommation supplémentaire d'acide periodique, et, de plus, dans le cas de l'acide citrique, un dégagement continu de gaz carbonique.

Ce dernier fait nous a empêché d'utiliser le dégagement de gaz carbonique au dosage de l'acide tartrique.

Pour appliquer notre méthode de dosage, il importe donc de séparer, au préalable, l'acide tartrique.

C'est une application basée sur ce principe que nous exposons dans la dernière partie de notre travail en étudiant le dosage de l'acide tartrique dans les vins.

Les recherches relatées dans ce travail étaient pratiquement terminées lorsque parut un mémoire de M. Malaprade¹ dans lequel cet auteur propose une technique permettant de doser avec précision l'acide tartrique par l'acide periodique *d'après la première réaction* (consommation d'une molécule d'acide periodique pour 1 molécule d'acide tartrique).

Mais, comme nous allons le voir, la contradiction entre ces

1. Etude de l'action des polyalcools sur l'acide periodique et les periodates alcalins, *Bull. Soc. chim. de France*, 1934, I, 833.

résultats et les nôtres n'est qu'apparente; elle résulte simplement du fait que les techniques utilisées pour apprécier la disparition de l'acide periodique sont différentes.

Au lieu de s'adresser à une réaction spécifique de l'acide periodique, cet auteur utilise la particularité suivante :

La réduction du periodate dipotassique : $\text{IO}^6\text{H}^3\text{K}^2$ (ou IO^4K , OH^2 , OKH) neutre à la thymol-phtaléine, en iodate de potassium IO^3K , corps également neutre à la thymol-phtaléine, donne lieu à la libération d'une molécule de potasse selon la réaction :



Donc, si l'on ajoute un excès connu de periodate dipotassique à un milieu neutre à la thymol-phtaléine et contenant un corps susceptible d'être attaqué par l'acide periodique, le milieu deviendra alcalin, et la quantité de potasse libérée mesurée par la quantité d'acide nécessaire pour ramener le milieu à la neutralité primitive) mesurera la quantité d'acide periodique disparu, donc de corps oxydable par l'acide periodique.

Pour que cette méthode soit légitime, il est nécessaire que l'oxydation ne provoque pas la formation d'une fonction acide aux dépens du corps à doser. C'est bien le cas de l'acide tartrique pour la *première réaction* qui transforme simplement les fonctions alcool en fonctions aldéhyde. Une molécule de tartrate neutre donnant 2 molécules de glyoxalate selon l'équation :



les produits de transformation de l'acide tartrique ne peuvent provoquer aucune variation de la réaction du milieu, et cette

variation est attribuable *exclusivement* à la potasse libérée par la réduction du periodate.

Mais il n'en est évidemment plus de même pour la deuxième réaction que l'on peut écrire sous la forme suivante :



Sous cette forme, l'équation montre que chaque atome d'oxygène libéré par la réduction de chaque molécule d'acide periodique donne lieu à la libération d'un groupement acide qui vient ainsi *compenser automatiquement* la potasse libérée au cours de la transformation du periodate dipotassique en iodate. Le groupement — COOK — primitif du tartrate dipotassique passe à l'état de CO^3KH qui, lui aussi, est neutre à la thymol-phtaléine.

Autrement dit, la transformation du glyoxalate de potassium en formiate de potassium et bicarbonate de potasse, sous l'influence du periodate dipotassique, se fait *sans que la réaction du milieu soit modifiée*, comme d'ailleurs nous l'avons vérifié¹.

Il en résulte qu'avec la technique utilisée par M. Malaprade, *rien ne révèle cette deuxième réaction*. On s'explique ainsi pourquoi cet auteur a pu doser, par sa technique, l'acide tartrique d'une façon très correcte, bien qu'en réalité la transformation de l'acide tartrique ait dépassé le premier stade.

1. Cette vérification a été faite par notre camarade Mademoiselle Renée Boisson. Nous tenons à lui exprimer ici nos sincères remerciements.

QUATRIÈME PARTIE

Applications.

Dosage de l'acide tartrique dans les vins.

L'attaque nette, bien que faible, des acides voisins de l'acide tartrique, par l'acide periodique nous oblige à séparer au préalable cet acide.

Comme mode de séparation nous avons choisi la « méthode au racémate de calcium » utilisée par Kling, dont la technique a été modifiée par MM. Semichon et Flanzy.

Avant d'entreprendre cette étude sur des échantillons variés de vins, nous allons faire quelques expériences comparatives sur des solutions pures d'acide tartrique de titre connu, afin de nous assurer de la concordance des deux méthodes.

A. Méthode au racémate de calcium

a) *Principe de Kling.*

L'acide tartrique est dosé sous forme de racémate de calcium, dont la solubilité est nettement inférieure à celle des sels de calcium des acides tartrique et citrique. L'agent précipitant est l'acétate de calcium. En principe, dans les conditions de

l'expérience, seul le racémate donne un précipité. En réalité, le tartrate d'ammonium gauche ajouté en grand excès pour former le racémate tend à donner un précipité de tartrate gauche de calcium.

D'où nécessité d'une purification du précipité.

b) *Modifications de MM. Semichon et Flanzky.*

Ces auteurs, étudiant la méthode Kling, y ont apporté les modifications suivantes¹ :

« L'acétate de calcium est remplacé par une solution aqueuse de sulfate de calcium. On substitue ainsi à un sel de calcium qui a le défaut de précipiter également l'acide tartrique, un autre sel calcique dont l'avantage est *de ne précipiter* dans les mélanges d'acides tartrique et racémique que *l'acide racémique*. On évite ainsi une purification à faire; C'est aussi exact et plus rapide ».

« 1° *Mode opératoire de MM. Semichon et Flanzky.* — On prend 5 cm³ de vin ou de moût et on ajoute 5 cm³ d'une solution aqueuse de tartrate gauche d'ammonium à 20 grammes par litre. On verse ensuite 50 cm³ d'une solution aqueuse et saturée de sulfate de calcium; on porte à l'ébullition et on attend du soir au matin. On filtre et on lave à quatre reprises avec chaque fois 5 cm³ d'eau froide en entraînant le moins possible de précipité. On le remet en suspension dans 100 cm³ d'eau distillée. Après addition de 5 cm³ d'acide sulfurique à 50 pour 100, on porte à l'ébullition et on titre, toujours

1. MM. Semichon et Flanzky, « Dosage de l'acide tartrique dans les moûts et les vins. Modification de la méthode au racémate de calcium », *Annales falsifications et fraudes*, 26^e année, juillet-août 1933. N^{os} 295-296.

» à l'ébullition, par une solution de permanganate de potassium, à 4 gr. par litre, jusqu'à persistance d'une légère teinte rose ».

Soit : - N cm³ de solution de permanganate employé;
- T cm³ la valeur en gramme de bitartrate de potasse correspondant à 1 cm³ de permanganate.
- X cm³ l'acide tartrique en bitartrate de potasse et en gramme par litre.

$$X = N \times T \times \frac{1.000}{5}$$

2° *Témoins.* — Avant d'entreprendre les dosages, nous avons titré la solution à 5 grammes pour 1.000 de permanganate de potassium avec une solution exacte d'acide tartrique à 3 g. pour 1.000.

Nous avons fait ensuite une série d'essais avec 5 cm³ d'une solution d'acide tartrique à 3 grammes pour 1.000, puis 10 cm³ de cette même solution, pour obtenir un chiffre témoin du même ordre de grandeur que celui que l'on doit obtenir en fin d'expérience. (Par suite de formation du racémate, on obtient en effet une quantité — en acide tartrique — double de celle que l'on a mise en œuvre). Nous avons employé des quantités variables d'acide sulfurique à 20 pour 100, et avons ajouté ensuite 100 cm³ d'eau distillée, conditions dans lesquelles on se trouve en fin d'opération pour le dosage du racémate. Pour rendre ces conditions aussi identiques que possible à celles des expériences qui vont suivre, nous avons même ajouté à nos essais une quantité de sulfate de calcium correspondant à la teneur du racémate, en calcium.

Nous avons obtenu des chiffres très comparables, dont nous avons pris la moyenne comme témoin.

Nous avons fait parallèlement les dosages d'acide tartrique par l'acide arsénieux.

Nota. — Rappelons que :

— 5 cm³ de solution d'acide tartrique à 3 pour 1.000 = 5 cm³ 985 N/10, soit pratiquement 6 cm³, et 0 g. 045 d'acide tartrique.

— 3 cm³ de solution d'acide tartrique à 3 g. pour 1.000 = 3 cm³ 591 N/10, soit pratiquement 3 cm³ 60.

Ces chiffres correspondent à une consommation de 3 atomes d'oxygène par molécule d'acide tartrique.

(Voir tableau p. 91).

Conclusion. — Nous voyons donc que la concordance est satisfaisante entre les deux méthodes.

3° *Dosages après isolement sous forme de racémate de calcium.* — Nous avons fait ensuite plusieurs séries de dosages parallèles, par le permanganate et par l'acide arsénieux, en passant par le racémate.

Pour les dosages à l'acide arsénieux, nous opérons de la façon suivante :

Après le quatrième lavage du précipité de racémate obtenu selon le procédé de MM. Sémichon et Flanzy, on décante une dernière fois, et on fait tomber dans la fiole renfermant la presque totalité du précipité les parcelles restant sur le filtre, avec un jet de pissette. On dissout le racémate dans 4 cm³ d'acide sulfurique normal, on ajoute le periodate, et on porte à l'étuve à + 37° pendant 2 à 3 heures, ou on abandonne à la température du laboratoire pendant 24 ou 48 heures.

On termine le dosage comme à l'habitude, (voir tableau p. 92).

Titration par Mn O ₄ K			Titration par l'acide periodique			
Quantités en présence	Cm ³ de Mn O ₄ K consommés	Moyenne adoptée	Quantités en présence	Cm ³ N. 10 de periodate trouvés	Durée de l'oxydation	Cm ³ N. 10 de periodate calculés
- 5 cm ³ sol. ac. tartrique à 3 g. p. 1000 - 100 cm ³ eau distillée - 15 cm ³ SO ⁴ H ² à 20 p. 100 en vol.	4,10 4,10	4,10	- 5 cm ³ sol. ac. tartrique à 3 g. p. 1000 - 10 cm ³ sol. periodate M/10	5,88 6,10 6,05	1 h. 30 à + 37° 48 h. à + 15° 48 h. à + 15°	5,98
- 10 cm ³ ac. tartrique à 3 g. p. 1000 - 100 cm ³ eau distillée - 15 cm ³ SO ⁴ H ² à 20 p. 100 en vol.	8,17 8,06			11,56	1 h. 30 à + 37°	
- 10 cm ³ sol. ac. tartrique à 3 g. p. 1000 - 100 cm ³ eau distillée - 15 cm ³ SO ⁴ H ² à 20 p. 100 en vol.	8,15	8,20	- 10 cm ³ sol. de tartrique à 3 g. p. 1000 - 10 cm ³ sol. periodate M/10	11,66	17 h. à + 37°	11,96
- 10 cm ³ sol. sat. SO ⁴ Ca (quantité correspondante au Ca du tartrate)	8,26			11,76	48 h. à + 37°	
- 6 cm ³ sol. ac. tartrique à 3 g. p. 1000. - 15 cm ³ SO ⁴ H ² à 20 p. 100 en vol. - 100 cm ³ eau distillée.	4,90			6,93	4 h. à + 37°	
- 6 cm ³ sol. ac. tartrique à 3 g. p. 1000. - 15 cm ³ SO ⁴ H ² à 20 p. 100 en vol. - 100 cm ³ eau distillée. - 10 cm ³ sol. sat. de SO ⁴ Ca.	5,00 5,00	5,00	- 6 cm ³ sol. ac. tartrique à 3 g. p. 100. - 10 cm ³ sol. periodate M/10.	7,08 7,28	16 h. à + 37° 53 h. à + 37°	7,18

Résultats obtenus après isolement sous forme de racémate de calcium :

Titration par MnO_4^- K			Titration par l'acide periodique			
Quantités en présence	cm^3 de MnO_4^- K consommés	Chiffre théorique	Quantités en présence	cm^3 N/10 de per- iodate consommés	Durée de l'oxydation à + 37	Chiffre théorique
- 5 cm^3 sol. ac. tar- trique à 3 g. p. 1000. - 5 cm^3 sol. tar- trate <i>l</i> d'ammo- nium. - 50 cm^3 sol. satu- rée de sulfate de calcium.	9,15	8,20	5 cm^3 sol. ac. tartrique à 3 g. p. 1000.	13,78	16 h.	12,00
	8,85			14,18	16 h.	
	9,04		5 cm^3 sol. tar- trate <i>l</i> d'am- monium.	11,88	2 h.	
	9,20			12,03	2 h.	
	8,75		50 cm^3 sol. sa- turée de sul- fate de cal- cium.	13,38	4 h.	
	9,45			13,58	4 h.	
	9,35			14,00	6 h.	
	9,55					
3 cm^3 sol. ac. tar- trique à 3 g. p. 1000. 5 cm^3 sol. tartrate <i>l</i> d'ammonium. 50 cm^3 sol. sat. de SO_4 Ca.	5,60	5,00	3 cm^3 sol. ac. tartrique à 3 g. p. 1000.	8,18	6 h.	7,20
			5 cm^3 sol. tar- trate lNH_4 .			
	5,68		50 cm^3 sol. sat. SO_4 Ca.	8,08	6 h.	

Comme on le voit par un simple examen du tableau précédent, les chiffres obtenus sont tous nettement trop forts, que l'on considère ceux du titrage par le permanganate, ou ceux du titrage par l'acide arsénieux-periodate.

Nous écartons d'abord l'hypothèse de l'influence du calcium par un dosage témoin, en présence de calcium.

L'hypothèse qui se présente alors est la présence possible de tartrate *d* dans le réactif (tartrate *l* d'ammonium) à cause de la difficulté de sa préparation.

Nous avons essayé de le vérifier par des expériences dans lesquelles nous faisons agir la solution saturée de sulfate de calcium respectivement sur le tartrate *l* d'ammonium et l'acide tartrique *d*, utilisé soit tel que, soit à l'état de sel monoacide, soit à l'état de sel neutre. Le but de ces expériences est de se rendre compte si, dans ces conditions, le tartrate de calcium, soit *d*, soit *l* est susceptible de précipiter.

4° *Vérification du réactif : tartrate l d'ammonium.* — Nous avons monté les expériences suivantes :

- A. $\left\{ \begin{array}{l} 5 \text{ cm}^3 \text{ de solution de tartrate } l \text{ d'ammonium} \\ \quad \text{à } 2 \text{ g. p. } 100. \\ 50 \text{ cm}^3 \text{ de solution saturée de sulfate de calcium.} \end{array} \right.$

Nous montons trois expériences semblables, pour pouvoir les analyser et les comparer par la suite.

- B. $\left\{ \begin{array}{l} 5 \text{ cm}^3 \text{ de solution de bitartrate de potasse (corres-} \\ \quad \text{pondant à } 5 \text{ cm}^3 \text{ de solution d'acide tartrique à} \\ \quad \text{3 g. p. } 1000). \end{array} \right.$
- C. $\left\{ \begin{array}{l} 5 \text{ cm}^3 \text{ de solution de sel de Seignette (correspondant} \\ \quad \text{à } 5 \text{ cm}^3 \text{ de solution d'acide tartrique à } 3 \text{ g.} \\ \quad \text{p. } 1.000). \end{array} \right.$

$$T. \left\{ \begin{array}{l} 5 \text{ cm}^3 \text{ de solution d'acide tartrique à } 3 \text{ g. p. } 1.000. \\ 50 \text{ cm}^3 \text{ de solution saturée de sulfate de calcium.} \end{array} \right.$$

Nous avons porté à l'ébullition et abandonné au repos, selon la technique habituelle.

Après 24 heures :

- Nous n'observons rien dans le témoin T (acide tartrique libre).
- Un précipité très net en A (tartrate gauche d'ammonium).
- Rien en B (tartrate acide de potassium).
- Un très léger précipité en C (sel de Seignette).

Après 48 heures :

- Nous n'observons rien dans le témoin T.
- Précipité plus abondant en A (gros cristaux).
- Rien en B.
- Un très léger et fin précipité en C.

Donc, sauf dans le cas d'acide tartrique libre, il y a précipitation. L'influence de la réaction du milieu nous paraît évidente.

Les trois précipités de tartrate *l* d'ammonium A sont recueillis, séchés dans le vide, pesés, dissous dans l'acide sulfurique, et titrés au permanganate, comme le racémate. Voici les chiffres obtenus :

A ¹	11 cm ³ , 80
A ²	14 cm ³ , 05
A ³	12 cm ³ , 55

Pour interpréter ces chiffres, supérieurs même à ceux des précipités de racémate, nous avons écarté les diverses hypothèses — présence possible de l'acide oxalique, influence de l'ammoniaque, — par des expériences de contrôle. Il nous

semble donc indéniable qu'il peut se produire, dans le dosage, des précipitations parasites de tartrate *l* de calcium qui suffisent pour donner des erreurs par excès.

Mais, comme MM. Sémichon et Flanzky disent avoir opéré, pour leurs expériences de contrôle, avec une solution de tartrate acide de potassium, nous avons tenu à refaire nos essais avec une telle solution.

5° *Dosages entrepris avec une solution de bitartrate de potasse (celle avec laquelle MM. Sémichon et Flanzky faisaient leurs expériences).* — Pour pouvoir comparer les chiffres qui vont suivre à ceux de nos expériences précédentes, nous avons fait une solution de bitartrate correspondant exactement à la solution à 3 g. p. 1.000 en acide tartrique (c'est-à-dire contenant 3 g. 76 de bitartrate de potasse par litre).

Nous avons titré cette solution directement par le permanganate de potassium, à l'ébullition, en présence de 100 cm³ d'eau distillée, selon la méthode de MM. Sémichon et Flanzky.

10 cm³ de cette solution correspondent à 8 cm³ 10 de permanganate (chiffres trouvés : 8,08 — 8,10 — 8,10).

Les dosages de 5 cm³ de cette solution, après passage par le racémate de calcium, dans les conditions identiques aux dosages d'acide tartrique précédents, donnent les chiffres suivants :

9 cm³, 20 — 9 cm³, 55 — 8 cm³, 95 — 9 cm³, 00 — 9 cm³, 65 — 8 cm³ 77.

Donc, erreurs par excès, du même ordre de grandeur.

Ces expériences établissant à nouveau la constance des erreurs par excès, nous avons finalement envisagé l'hypothèse d'une influence possible, soit de la température, soit du temps de contact.

Nous avons refait quelques expériences, toujours dans les mêmes conditions, mais en transportant le précipité, à l'étuve à $+ 37^{\circ}$, pendant le temps de repos du soir au matin.

Voici les chiffres obtenus avec 5 cm^3 de la même solution :

$8 \text{ cm}^3, 77$ — $8 \text{ cm}^3, 85$ — $8 \text{ cm}^3, 95$.

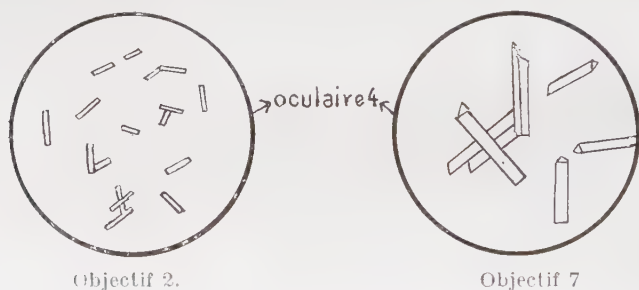
La chaleur ne joue donc pratiquement aucun rôle.

D'autre part, nous avons réduit à une demi-heure le temps de repos du précipité, selon la méthode originale de Kling.

Trois expériences tentées dans ces conditions donnent les chiffres suivants :

$8 \text{ cm}^3, 85$ — $8 \text{ cm}^3, 58$ — $8 \text{ cm}^3, 50$.

Les résultats apparaissent un peu meilleurs, mais dans le filtrat un peu de racémate précipite, facilement reconnaissable au microscope (cristaux allongés à arêtes vives; facettes nettes; très réfringents).



En laissant une heure en contact préalable le bitartrate de potasse et le tartrate *l* d'ammonium pour faciliter la formation du racémate, on obtient :

$7 \text{ cm}^3, 40$ — $8 \text{ cm}^3, 30$.

Mais une grosse quantité de racémate précipite dans le filtrat.

En laissant reposer pendant deux heures le racémate, en refroidissant et agitant fréquemment, on obtient :

- Sans contact préalable : 8 cm³, 88 — 9 cm³, 80.
- Après une heure de contact préalable : 9 cm, 45
9 cm³, 75.

Nous retombons dans les mêmes erreurs.

Donc, ni la température, ni le temps de contact ne paraissent intervenir dans les résultats que nous observons, et il nous faut conclure que le mode opératoire tel que nous l'avons interprété d'après le mémoire de MM. Sémichon et Flanzy, mène à des erreurs par excès imputables très probablement à la formation de tartrate *l* de calcium.

c) *Purification de Kling.*

C'est dans le but de supprimer ces erreurs par excès que nous avons essayé d'appliquer aux précipités de racémate obtenus la « purification de Kling ».

Nous avons donc employé la technique suivante :

1° *Précipitation du racémate selon MM. Sémichon et Flanzy.*

- 5 cm³ de solution à 3 gr. 76 p. 1.000 de bitartrate de potasse;
- 5 cm³ de solution de tartrate *l* d'ammonium. Contact 10 à 15 minutes.
- 50 cm³ de solution saturée de sulfate de calcium.

Ebullition. Repos de 2 heures, porté ensuite à 3 heures 30, en agitant fréquemment (le temps de contact préalable et le repos après précipitation ont été modifiés d'après le résultat de nos premières expériences).

On lave et on filtre à quatre reprises, avec chaque fois 5 cm³ d'eau froide, en entraînant le moins possible de précipité.

On applique alors la « purification de Kling ».

Solutions nécessaires :

« *Solution C.* — Solution étendue d'acide chlorhydrique
» renfermant approximativement 40 grammes par litre d'acide
» concentré à 22° B^e. »

« *Solution D.* — Solution d'acétate de chaux obtenue en
» dissolvant d'une part 5 grammes de carbonate de chaux pur
» dans 20 grammes d'acide acétique cristallisé étendu d'eau,
» et, d'autre part, 100 grammes d'acétate de sodium pur
» dans 500 grammes d'eau, mélangeant les deux solutions,
» amenant à 1 litre et filtrant. »

2° *Purification de Kling.* — « Le précipité est lavé à l'eau
» froide, et à l'aide d'un jet de pissette on l'entraîne dans un
» vase à précipité pouvant supporter le feu. On prend 20 cm³
» de la solution C (d'acide chlorhydrique) avec laquelle on lave
» le filtre de façon à dissoudre les dernières traces de racémate
» qu'il peut encore retenir; le précipité, entraîné par l'eau se
» dissout au contact de l'acide. On étend sa dissolution à 150 cm³
» environ. On additionne de 40 à 50 cm³ de la solution D (d'acé-
» tate de soude). On porte à l'ébullition. *On laisse refroidir.* On
» filtre, et le liquide filtré, additionné de quelques gouttes de
» la solution D est gardé quelques heures pour s'assurer qu'il
» a abandonné tout son racémate.

« On lave à l'eau froide le précipité de racémate de chaux
» ainsi purifié, qu'on dissout finalement sur le filtre même à
» l'aide d'une solution bouillante d'acide sulfurique à 10 p. 100
» environ. Cette solution, placée dans une pissette, dissout
» aisément le racémate et le sulfate de chaux qui se forme par
» sa décomposition. Lorsqu'il ne reste plus rien sur le filtre, on
» lave celui-ci avec quelques gouttes d'eau froide qu'on re-
» cueille avec la dissolution de racémate. Par de l'acide sulfuri-

» que à 10 p. 100 on complète à 150 cm³ environ et on titre au permanganate de potasse comme il a été dit plus haut. »

Dans sa méthode, Kling emploie 25 cm³ de vin. Nous avons donc réduit au cinquième environ les doses qu'il indique puisque nous opérons sur 5 cm³.

Voici le schéma des opérations :

On décante le précipité de racémate de calcium (après lavage).

On lave le filtre avec 4 cm³ de solution C, dans le vase contenant le précipité, puis avec quelques cm³ d'eau (le moins possible, il suffit d'avoir de 10 à 15 cm³ de solution environ).

On ajoute 10 cm³ de solution D.

On porte à l'ébullition. On laisse reposer environ 1 h. 30.

On filtre. (Le filtrat est additionné de quelques gouttes de solution D et conservé en observation.)

On lave à deux reprises le précipité avec 10 à 15 cm³ d'eau distillée.

On dissout le précipité restant sur le filtre dans la fiole contenant la majeure partie du précipité après décantation avec 15 cm³ d'acide sulfurique à 20 p. 100 en volume. On amène à 100 cm³ environ avec de l'eau distillée et on titre à l'ébullition comme à l'habitude.

Dans les trois premières expériences qui suivent, nous avons amené, par tâtonnements, le temps de repos du précipité de 30 minutes à 1 heure 30.

Puis nous avons fait deux expériences parallèles en titrant le bitartrate par le permanganate et par l'acide arsénieux.

Numéros des expériences	Cm3 de solution à analyser	Cm3 de Mn O K calculés	Temps de repos après la purification de Kling	Cm3 de Mn O K trouvés
I	5,00	8,10	30 minutes	7,65 8,03 7,92 7,95
II	3,00	5,00	30 minutes	4,85 5,03 4,50 5,15
III	3,00	5,00	1 heure 30	4,80 4,90 4,88 4,90
IV	5,00	8,10	1 heure 30	8,00 7,95
V	5,00	8,10	1 heure 30	7,88 7,95

Conclusion. — La précipitation de l'acide tartrique avec purification selon Kling amène donc à des résultats pratiquement exacts.

d) *Dosage d'acide tartrique par l'acide periodique dans le précipité de racémate de calcium.*

La technique étant ainsi mise au point, nous avons alors

déterminé dans quelles conditions il était nécessaire de nous placer pour obtenir des résultats exacts en oxydant l'acide tartrique, non plus par le permanganate, mais par l'acide periodique.

Nous nous proposons, comme il est dit plus haut (v. p. 97), d'obtenir quatre précipités à partir de 5 cm³ de solution de bitartrate de potasse. Un hasard d'expérience porte le temps de repos après la purification à cinq jours.

Les quatre précipités sont décantés, lavés, et dissous dans 4 fois 4 cm³ d'acide sulfurique normal. On complète à 80 cm³ avec de l'eau distillée.

En théorie :

20 cm ³	correspondent à	12 cm ³	20 de periodate N/10
10 cm ³	—	6 cm ³	10 — —

Nous avons étudié l'action du periodate, à l'étuve à + 37°, en fonction du temps, sur 10 cm³ de cette solution.

Après :

1 h. à l'étuve à + 37° on a 5 cm³ 70 de periodate consommés.

2 h. — — 6 cm³ 10 — — —

4 h. — — 6 cm³ 10 — — —

8 h. — — 6 cm³ 15 — — —

Résultats. — Après deux heures à l'étuve à + 37°, l'oxydation est complète; le chiffre théorique est atteint et le terme de la réaction reste parfaitement stable même si l'on prolonge la durée de séjour à l'étuve au delà de deux heures.

D'autre part, des expériences de contrôle nous ont montré que l'action du periodate ne paraît pas effectivement terminée après 48 heures à la température du laboratoire.

Enfin, nous avons préparé quatre précipités de racémate selon la technique, décrite plus haut (v. p. 97).

— 2 précipités, titrés par le permanganate donnent :

$$\left. \begin{array}{l} 7 \text{ cm}^3, 93 \\ 7 \text{ cm}^3, 98 \end{array} \right\} \text{Théorie : } 8 \text{ cm}^3, 10$$

— Les 2 autres sont réunis et titrés, par fractions, avec l'acide arsénieux après passage à l'étuve à $+ 37^\circ$.

— Après 2 heures à l'étuve à $+ 37^\circ$, on obtient :

$$\left. \begin{array}{l} 4 \text{ cm}^3, 80 \\ 4 \text{ cm}^3, 80 \end{array} \right\} \text{Théorie : } 4 \text{ cm}^3, 80$$

— Après 4 heures à l'étuve à $+ 37^\circ$ on obtient :

$$\left. \begin{array}{l} 4 \text{ cm}^3, 80 \\ 4 \text{ cm}^3, 82 \end{array} \right\} \text{Théorie : } 4 \text{ cm}^3, 80$$

Nous obtenons donc des chiffres pratiquement très exacts.

C'est avec ces données que nous allons entreprendre le titrage comparatif de quelques échantillons de vins.

**B. DOSAGE COMPARATIF DE L'ACIDE TARTRIQUE
PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM ET PAR
L'ACIDE PERIODIQUE DANS DES VINS, APRES
SEPARATION SELON MM. SEMICHON ET FLANZY
ET PURIFICATION SELON KLING.**

Voici les premiers résultats obtenus :

Echantillons de vins	Temps de repos		Résultats en g. pour 1000 d'acide tartrique	
	Après précipitation	Après purification	Par Mn O ⁴ K	Par As ² O ³
Vin blanc I	3 heures 30	2 heures	2,30	2,31
Vin rouge II	1 heure 30	2 heures	2,15	2,14
Vin rouge III	4 heures	2 heures	2,01	1,99
Vin rouge III (par méthode Se- michon et Flanzky)	Soir au matin		2,37	2,47
Vin blanc IV	4 heures 30	2 heures	2,26	2,18

Chaque chiffre, pour chacune des deux méthodes de dosage, est une moyenne de deux expériences simultanées.

Ces dosages comparatifs montrent qu'au point de vue pra-

tique les deux réactifs (permanganate de potassium et acide periodique) mènent à des résultats identiques. Mais en outre on peut tirer de cette coïncidence constante cette conclusion que le corps oxydé est bien de l'acide tartrique. Les modes d'oxydation de ces réactifs sont en effet très différents, et il apparaît hautement improbable qu'un acide tartrique souillé par un autre acide organique puisse mener, par oxydation, à des chiffres pratiquement identiques, quel que soit l'agent oxydant utilisé.

Nous avons été amenés à conclure que la purification selon Kling était nécessaire parce que les résultats en excès de MM. Semichon et Flanzky étaient dus à une surcharge de tartrate *l* de calcium.

On pourrait être tenté de donner une autre interprétation en disant que la purification de Kling élimine un ou des acides étrangers qui viennent souiller le précipité de MM. Semichon et Flanzky

Pour choisir entre ces deux interprétations, nous avons comparé l'action du permanganate de potassium et celle de l'acide periodique sur l'acide tartrique séparé des vins, soit par la technique de MM. Semichon et Flanzky, soit par la même technique suivie de la purification selon Kling (*voir tableau p. 105.*)

Ces résultats montrent qu'avant ou après purification la coïncidence entre les résultats des deux méthodes d'oxydation persiste. La purification n'a donc pas pour effet d'éliminer un acide organique étranger qui accompagnerait l'acide tartrique.

On peut alors se demander si la purification est complète. Il ne semble pas qu'il soit indiqué de tenter une deuxième purification.

Echantillons de vins	Méthodes employées	Résultats en g. p. 1000 d'acide tartrique	
		Par Mn O ⁴ K	Par As ² O ³
Vin blanc IV.....	Semichon et Flanzy.....	2,72	2,69
	Purification de Kling.....	2,36	2,37
Vin blanc V.....	Semichon et Flanzy.....	2,60	2,55
	Purification de Kling.....	2,28	2,23
Vin rouge VI.....	Semichon et Flanzy.....	3,14	3,03
	Purification de Kling.....	2,84 2,48	2,69
Vin blanc VII.....	Semichon et Flanzy.....	2,38	2,29
	Purification de Kling.....	1,94	2,01
Vin rouge VIII.....	Semichon et Flanzy.....	2,81	2,88
	Purification de Kling.....	2,53	2,45

Les résultats ci-dessous nous montrent bien que, sur des vins, une deuxième purification donne un résultat moins élevé, mais ce résultat doit être attribué à une perte, comme le montrent nos expériences sur des solutions pures de tartrate.

Bien que l'on ne puisse écarter l'hypothèse d'une perte au cours de la première purification, celle-ci nous paraît toutefois indispensable, car nous croyons avoir établi que le précipité brut était souillé d'une petite quantité de tartrate de calcium.

Double purification de KLING :

Echantillons	Résultats en g. pour 1,000 en acide tartrique	
Vin rouge VIII	1 ^{re} purification	2,55
	2 ^e —	2,35
Vin blanc VII.	1 ^{re} —	1,91
	2 ^e —	1,75
Solution de bitartrate de potasse à 3 g. p. 1000 en acide tartrique. (Moyenne obtenue : 2 g. 92 p. 1000).	1 ^{re} —	2,86
	2 ^e —	2,68
Mêmes expériences avec 48 heures de repos après chaque précipitation.		
Solution de bitartrate de potasse à 3 g. p. 1000 en acide tartrique.	1 ^{re} purification	2,92
	2 ^e —	2,66
Vin blanc IX	1 ^{re} —	2,50
	2 ^e —	2,39

Pour les trois premières expériences, on observe les temps de repos suivants :

- Pour la précipitation : du soir au matin.
- Pour la première purification : 3 heures.
- Pour la deuxième purification : 2 heures 30.

Ces temps sont portés à 48 heures pour les deux dernières expériences.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

C'est dans le but d'appliquer la réaction de M. Malaprade — ainsi que le suggéraient les travaux de MM. Fleury et Lange, — au dosage de l'acide tartrique en présence de l'acide citrique et des acides voisins, que nous avons repris l'étude, aussi complète que possible, de l'action de l'acide periodique sur l'acide tartrique.

L'exposé des techniques employées constitue la première partie de ce travail.

Dans la seconde partie, nous nous sommes attachés à l'étude générale de la réaction. La vérification de l'équation traduisant l'action de l'acide periodique sur l'acide tartrique, nous ayant permis d'entrevoir une réaction plus complexe, nous avons entrepris une étude cinétique de la réaction dans diverses conditions expérimentales. Nous avons dégagé de cette étude les faits suivants :

En présence d'un grand excès de réactif, on retrouve le premier stade fixé par MM. Fleury et Lange : consommation d'un atome d'oxygène pour une molécule d'acide tartrique selon l'équation :



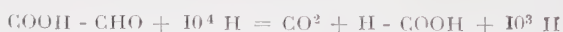
Mais succède alors un deuxième stade résultant de l'attaque de l'acide glyoxylique par l'acide periodique.

Ces deux stades se distinguent d'ailleurs par une vitesse de réaction très différente; la vitesse de la première réaction étant bien plus grande que celle de la deuxième.

La quantité globale d'oxygène consommé atteint alors 3 atomes par molécule d'acide tartrique; après quoi la réaction s'arrête. La stabilité absolue de ce terme final permet d'envisager certaines applications analytiques.

La réalité de l'attaque de l'acide glyoxylique par l'acide periodique a été vérifiée par des expériences directes sur cet acide.

Nous avons ensuite établi qualitativement et quantitativement que les produits de la réaction complète sur l'acide tartrique étaient l'acide carbonique et l'acide formique, et par conséquent, que le deuxième stade de la réaction pouvait s'écrire de la façon suivante :



Lorsqu'on épuise l'action de l'acide periodique sur l'acide tartrique il y a donc consommation de 3 molécules d'acide periodique par molécule d'acide tartrique et la réaction globale peut s'écrire :



La troisième partie est un exposé des recherches en vue d'applications analytiques. Dans les nouvelles conditions expérimentales nécessitées par nos conclusions précédentes, le dosage de l'acide tartrique en présence des acides organiques voisins ne nous a pas conduit à des résultats satisfaisants par suite d'une attaque faible, mais nette des autres acides. Cette attaque amène en effet une consommation supplémentaire d'acide periodique et, de plus, dans le cas de l'acide

citrique, un dégagement continu de gaz carbonique. Ce dernier fait nous a empêché d'utiliser le dégagement du gaz carbonique au dosage de l'acide tartrique.

Nous avons étudié le pouvoir mercurico-réducteur des solutions d'acide tartrique après action de l'acide periodique et l'avons appliqué à l'identification de l'acide tartrique.

Si l'on désire utiliser la réaction complète que nous avons établie au dosage de l'acide tartrique en présence d'acides voisins, il devient nécessaire de l'isoler. La quatrième partie de notre travail, consacrée au dosage de l'acide tartrique dans des vins, est une application de ce principe. Nous avons été ainsi entraînés à une étude approfondie d'une méthode de séparation : « la méthode au racémate de calcium ».

Après une séparation correcte du racémate de calcium, nous avons montré que la concordance des dosages exécutés, d'une part au moyen du permanganate de potassium selon la méthode classique, et d'autre part par notre méthode à l'acide periodique, permettait d'affirmer la pureté du précipité obtenu.

ANNEXE

EXPOSE DE LA TECHNIQUE DU DOSAGE D'UNE SOLUTION PURE D'ACIDE TARTRIQUE OU D'UN TARTRATE ALCALIN.

A. Prise d'essai.

L'acide tartrique doit au préalable, avoir été séparé par un procédé convenable (par exemple, pour les vins, à l'état de racémate de calcium). S'il s'agit d'un tartrate alcalin, il importe de saturer par un acide minéral (acide sulfurique ou acide azotique) l'alcali combiné à l'acide tartrique.

Comme ce dosage est pratiqué sur une quantité relativement faible de ce corps, on part d'une prise d'essai obtenue, si besoin est, par dilution convenable du produit à analyser.

Cette prise d'essai ne doit pas contenir plus de 15 à 20 mg. d'acide tartrique.

B. Dosage.

Dans ce dosage dont le principe a été énoncé plus haut (voir page 61) on traite la solution tartrique en milieu acide par un excès d'une solution titrée d'acide periodique. On laisse en contact pendant un temps variant de 24 à 48 heures

à la température du laboratoire (15 à 22°) ou de 2 à 3 heures à l'étuve à + 37°.

On détermine alors cet excès d'acide periodique en utilisant la méthode indiquée par MM. P. Fleury et J. Lange qui consiste à traiter l'acide periodique en milieu bicarbonaté par un excès de solution titrée d'acide arsénieux en présence d'une petite quantité d'iode de potassium comme catalyseur. L'acide arsénieux est oxydé en acide arsénique par l'acide periodique qui est réduit en acide iodique selon la réaction suivante :



On détermine à l'aide d'une solution titrée d'iode, l'acide arsénieux qui subsiste. De la quantité d'iode consommé, on déduit par différence l'acide periodique persistant dans la solution après réaction, ce qui permet de connaître la quantité d'acide periodique consommé par l'acide tartrique.

a) *Réactifs.*

Remarque : le terme « solution M » désigne une solution contenant une molécule-gramme par litre.

1° Solution de periodate M/10 avec acide sulfurique pour libérer l'acide periodique. Si l'on utilise le periodate trisodique $\text{I}^6\text{Na}^3\text{H}^2$ (PM = 294) facile à préparer, on introduit dans une fiole jaugée de 200 cm³ 2 g. 94 de periodate trisodique, puis 30 cm³ de solution normale d'acide sulfurique. On agite pour activer la solution, qui est rapide, et l'on complète à 100 cm³ par de l'eau bi-distillée.

Si l'on emploie le periodate dipotassique $\text{I}^6\text{K}^3\text{H}^2$ (PM = 304) qui est le sel commercial, on pèse, pour le même volume de solution, 3 g. 04 de sel et l'on n'utilise que 20 cm³ d'acide sulfurique normal.

Ces solutions peuvent se conserver au frais plusieurs mois sans altérations.

2° Solution décimale d'acide arsénieux bicarbonaté (formule Treadwell).

3° Solution décimale d'iode.

4° Solution normale d'acide sulfurique.

5° Solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume.

6° Bicarbonate de soude pur.

b) *Mode opératoire.*

1° *Dosage témoin* : dans une fiole conique de 100 cm³ on mesure exactement 5 cm³ de solution décimoléculaire de periodate. On les additionne de 3 à 4 g. de bicarbonate de soude (on s'assure d'un léger excès visible) puis de 15 cm³ de solution décimale d'acide arsénieux et d'un cm³ de solution d'iodure de potassium à 20 pour 100. On laisse en contact 15 minutes et au bout de ce temps on titre l'excès d'acide arsénieux par la solution décimale d'iode à l'aide d'une burette graduée en quarantième de cm³. On note le volume C d'iode utilisé. Ce volume nous servira dans nos dosages sans qu'il soit besoin de calculer le titre de notre solution de periodate.

2° *Dosage de la solution tartrique.* — A 2 cm³ de la solution tartrique (renfermant moins de 20 mg. d'acide tartrique) on ajoute 5 cm³ de la solution de periodate. On laisse en contact :

— Soit de 24 à 48 heures à la température du laboratoire : 15 à 22° (16 heures sont suffisantes de 23 à 25°).

— Soit 2 à 3 heures à l'étuve à + 37°.

Et l'on termine exactement comme pour le dosage témoin. Soit C' le volume de solution décimale d'iode utilisé.

Remarque. — On a forcément C' plus grand que C puisque après destruction de l'acide tartrique une certaine quantité d'acide periodique a disparu, et que dans le dosage de

l'acide periodique persistant, il reste, par conséquent, une quantité plus grande d'acide arsénieux non détruit.

c) *Calcul.*

L'acide periodique, *avant action de l'acide tartrique*, exprimé en cm^3 de solution *décinormale*, est $15 - C'$. On a donc :

$$\begin{aligned} \text{Acide periodique consommé en solution N/10} = \\ (15 - C) - (15 - C') = C' - C. \end{aligned}$$

Si nous remarquons que 1 cm^3 de solution *décimoléculaire* d'acide periodique équivaut à 2 cm^3 de solution *décinormale*, l'acide periodique consommé par l'acide tartrique exprimée en solution *décimoléculaire* est :

$$\frac{C' - C}{2}$$

L'équation (3) page 48 montre qu'une molécule d'acide tartrique (P. M. = 150) exige 3 molécules d'acide periodique.

Donc, 1 cm^3 de solution M/10 d'acide periodique = 1 cm^3 de solution M/30 d'acide tartrique (5 g. pour 1.000 cm^3) = 5 mg. d'acide tartrique.

La quantité d'acide tartrique contenue dans la prise d'essai est donc donnée par la relation suivante :

$$\text{Acide tartrique (en mg.)} = \frac{C' - C}{2} \times 5 = C' - C \times 2,5 \text{ mg.}$$

Remarque : Comme on met en œuvre 5 cm^3 de solution *décinormale* d'acide periodique, la quantité maximum dosable est de 25 mg. d'acide tartrique.

Les quantités optima s'étendent de 5 à 20 mg.

Vu, bon à imprimer :
Le Président de la thèse :
Henri HERISSEY.

Vu,
Le Doyen de la Faculté :
Paul GUERIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris.
S. CHARLETY.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- I. **Fleury** (P.) et **Lange** (J.). — « Sur l'oxydation des acides, alcools et des sucres par l'acide periodique », *C. R. Ac. Sc.*, 1932, 195, 1395.
- II. — « Sur le dosage de l'acide periodique en présence de l'acide iodique », *Journ. Pharm. et Chim.*, 1933, 27, 107.
- III. — « Etude de l'action de l'acide periodique sur les composés polyhydroxylés », 1^{re} partie : Techniques utilisées, *Journ. Pharm. et Chim.*, 1933, 27, 196.
- IV. — « Etude de l'action de l'acide periodique sur les composés polyhydroxylés », 2^e partie : Action de l'acide periodique sur les acides alcools, *Journ. Pharm. et Chimie*, 1933, 27, 313.
- V. — « Etude de l'action de l'acide periodique sur les composés polyhydroxylés », 3^e partie : Action de l'acide periodique sur les sucres (oses), *Journ. Pharm. et Chim.*, 1933, 27, 409.
- VI. **Lange** (J.). — *Action de l'acide periodique sur les polyalcools*, thèse doctorat Université (Pharmacie), 1933, Editions Véga, Paris.
- VII. **Malaprade** (L.). — « Etude de l'action des polyalcools sur l'acide periodique et les periodates alcalins », *Bull. Soc. Chim. de France*, 1934, I, 833.
- VIII. **Semichon** et **Flanzy**. — « Dosage de l'acide tartrique dans les moûts et les vins. Modification de la méthode au racémate de calcium », *Annales des falsifications et des fraudes*, 295-296, Juillet-Août 1933.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	9
--------------------	---

PREMIERE PARTIE

EXPOSE DES TECHNIQUES EMPLOYEES

I. Méthode à l'acide arsénieux	13
A. Principe de la méthode.....	13
B. Solutions nécessaires	16
C. Calcul des réactifs à mettre en œuvre.....	17
D. Vérification des réactifs	18
E. Mode opératoire.....	18
F. Application au dosage d'acide tartrique	19
II. Méthode à l'acide sulfurique. Iodure.....	19
A. Principe de la méthode	19
B. Mode opératoire	20
III. Comparaison des deux méthodes.....	20

DEUXIEME PARTIE

ETUDE GENERALE DE LA REACTION

Chapitre premier. — Vérification de l'équation traduisant l'action de l'acide periodique sur l'acide tartrique	23
A. Quantités de réactifs à mettre en présence	24
B. Durée de l'oxydation de l'acide tartrique.....	25
C. Expériences.....	25
D. Conclusion	25
Chapitre II. — Etude cinétique de la réaction dans diverses conditions expérimentales	27
A. Technique dite des trois flacons.....	28
B. Expériences de courte durée	29
C. Comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes à l'acide arsénieux bicarbonaté et à l'acide sulfurique-iodure.....	32
D. Conclusions	35

Chapitre III. — Etude de la réaction totale	37
A. Action du periodate sur l'acide glyoxylique.....	37
B. Expériences avec l'acide tartrique.....	40
a) Terme de la réaction.....	42
b) Fixité du terme de la réaction.....	42
C. Détermination des produits de la réaction.....	43
a) Analyse qualitative	45
b) Analyse quantitative	47
1° Premier essai d'obtention d'acide formique et de gaz carbonique, en utilisant une cloche à vide et de la baryte renfermant du chlorure de baryum	48
2° Deuxième essai d'obtention d'acide formique et de gaz carbonique, en utilisant une cloche à vide et de la baryte pure (sans chlorure de baryum)	53
3° Titrage de l'acide carbonique formé au cours de la réaction pour des quantités variables d'acide tartrique.....	57
D. Conclusions.....	61

TROISIEME PARTIE

RECHERCHES EN VUE D'APPLICATIONS ANALYTIQUES

Introduction	63
Chapitre premier. — Etude des réactions des acides voisins de l'acide tartrique, dans les nouvelles conditions expérimentales	65
A. Vérification de l'acide periodique sur les acides voisins de l'acide tartrique, dans les conditions de MM. Fleury et Large.....	65
B. Etude de l'action de l'acide periodique sur les acides voisins de l'acide tartrique dans les nouvelles conditions expérimentales.....	67
C. Action de l'acide periodique sur l'acide citrique à la température de $+ 11^{\circ}$ et $+ 37^{\circ}$	69
D. Etude comparative de l'action de l'acide periodique sur l'acide tartrique et sur l'acide citrique.....	71
a) En milieu acide	71
1° A la température du laboratoire.....	71
2° A la température de la glace fondante.....	71
3° A l'ébullition $+ 37^{\circ}$	72
b) En milieu alcalin	72
Chapitre II. — Etude du pouvoir mercurico-réducteur des solutions d'acide tartrique après action de l'acide periodique. Son utilisation pour l'identification de l'acide tartrique	73
A. Etude qualitative	73
a) Solutions employées	73
b) Recherches	74
B. Etude quantitative	76
C. Etude qualitative sur des mélanges d'acides voisins.....	76
D. Conclusion	78

Chapitre III. — Etude quantitative du dégagement du gaz carbonique résultant de l'oxydation de l'acide tartrique par l'acide periodique en vue d'un dosage de cet acide en présence d'acide citrique.....	79
Expériences	79
Conclusion.....	82
Conclusions de la troisième partie	83

QUATRIEME PARTIE

APPLICATIONS

DOSAGE DE L'ACIDE TARTRIQUE DANS LES VINS

A. Méthode au racémate de calcium	87
a) Principe de Kling	87
b) Modifications de MM. Semichon et Flanzy.....	88
1° Mode opératoire de MM. Semichon et Flanzy.....	88
2° Témoins.....	89
3° Dosage après isolement sous forme de racémate de calcium....	90
4° Vérification du réactif : tartrate <i>l</i> d'ammonium	93
5° Dosages entrepris avec une solution de bi-tartrate de potasse (celle avec laquelle MM. Semichon et Flanzy faisaient leurs expériences	95
c) Purification de Kling	97
1° Précipitation de racémate selon MM. Semichon et Flanzy.....	97
2° Purification de Kling	98
d) Dosage d'acide tartrique par l'acide periodique dans le précipité de racémate de calcium	100
B. Dosage comparatif de l'acide tartrique par le permanganate de potassium et par l'acide periodique dans des vins après séparation selon MM. Semichon et Flanzy et purification selon Kling	103
Résumé et conclusions générales.....	109

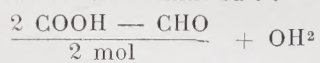
ANNEXE

EXPOSE DE LA TECHNIQUE DU DOSAGE D'UNE SOLUTION PURE D'ACIDE TARTRIQUE OU D'UN TARTRATE ALCALIN

A. Prise d'essai	113
B. Dosage	113
a) Réactifs	114
b) Mode opératoire	115
c) Calcul	116
Index bibliographique	117

ERRATA

Page 37, *lire* la formule comme suit :



Page 89, ligne 2, *lire* 4 g. et non 4 gr.

Page 119 (table), *lire* méthode à l'acide sulfurique-iodure.
